



TITLE:

イオン注入によるSi中の不純物分布制御とその応用に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

三宅, 雅保

CITATION:

三宅, 雅保. イオン注入によるSi中の不純物分布制御とその応用に関する研究. 京都大学, 1989, 工学博士

ISSUE DATE:

1989-05-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r6903>

RIGHT:



イオン注入によるSi中の不純物分布制御 とその応用に関する研究

1988年11月

三 宅 雅 保



イオン注入によるSi中の不純物分布制御 とその応用に関する研究

1988年11月

三 宅 雅 保

DOC
1988
25
電気系

目 次

第 1 章 序論	-----1
1.1 本研究の置かれた位置	-----1
1.2 本研究の内容	-----3
参考文献	-----5
第 2 章 イオン注入時の面チャネリングとその防止	-----7
2.1 序言	-----7
2.2 実験方法	-----7
2.2.1 面チャネリングとイオン注入方法	-----8
2.2.2 評価用試料形成と評価法	-----10
2.3 実験結果	-----11
2.3.1 チャネリング時の濃度分布	-----11
2.3.2 均一性の回転角度依存性および SiO_2 膜厚依存性	-----13
2.3.3 ウェーハ内での侵入深さの分布	-----14
2.4 面チャネリングの臨界角に関する考察	-----16
2.5 結言	-----24
参考文献	-----25
第 3 章 低濃度イオン注入した不純物の酸化による増速拡散	-----26
3.1 序言	-----26
3.2 実験方法	-----27
3.2.1 測定用試料形成	-----27
3.2.2 拡散係数および偏析係数の決定	-----28
3.3 実験結果	-----33
3.3.1 拡散係数	-----33
3.3.2 偏析係数	-----37
3.4 考察	-----40
3.4.1 酸化による増速拡散の機構	-----40
3.4.2 酸化による増速拡散の酸化時間依存性、酸化速度依存性	-----41
3.4.3 イオン種による違い	-----49

3.5 結言	-----51
参考文献	-----52
第4章 高濃度領域でのイオン注入したBの酸化による増速拡散	-----54
4.1 序言	-----54
4.2 高B濃度領域でのイオン注入したBの酸化による増速拡散	-----55
4.2.1 実験方法	-----55
4.2.2 実験結果	-----58
4.3 真性基板に高濃度イオン注入したBの酸化による増速拡散	-----76
4.3.1 イオン注入ダメージによる分布の拡がりの注入量依存性	-----76
4.3.2 真性基板にイオン注入したBの拡散係数の注入量依存性	-----77
4.4 高P濃度領域でのイオン注入したBの酸化による増速拡散	-----81
4.4.1 実験方法	-----82
4.4.2 実験結果	-----82
4.5 高不純物濃度領域でのBの酸化による増速拡散に関する考察	-----88
4.5.1 酸化による増速拡散のB濃度依存性および P濃度依存性に関する考察	-----88
4.5.2 酸化による増速拡散の注入量依存性の結果に関する考察	-----90
4.6 結言	-----92
参考文献	-----94
第5章 イオン注入したBの注入損傷に基づく増速拡散	-----96
5.1 序言	-----96
5.2 実験方法	-----96
5.2.1 ランプアニール	-----96
5.2.2 実験手順	-----97
5.3 実験結果および考察	-----98
5.3.1 アニール時間依存性	-----98
5.3.2 アニール温度依存性	-----103
5.3.3 イオン注入エネルギー依存性	-----107
5.4 結言	-----110
参考文献	-----112

第 6 章 浅い p^+n 接合の形成と超微細 MOSFET 製作への応用	-----113
6.1 序言	-----113
6.2 非晶質化およびランブアニールによる浅い p^+n 接合の形成	-----114
6.2.1 実験方法	-----114
6.2.2 実験結果および考察	-----114
6.3 接合ダイオード特性と非晶質化に伴う結晶欠陥	-----119
6.3.1 実験方法	-----119
6.3.2 実験結果および考察	-----119
6.4 極めて浅い p^+n 接合の超微細 p チャネル	
MOSFET 製作への応用	-----125
6.4.1 極めて浅い接合を用いた超微細 p チャネル	
MOSFET の製作	-----125
6.4.2 製作した超微細 p チャネル MOSFET の特性	-----127
6.5 結言	-----130
参考文献	-----131
第 7 章 総括	-----133
付録	-----137
謝辞	-----145
本研究に関する発表	-----146

第1章 序論

1. 1 本研究の置かれた位置

近年の半導体集積回路技術の進歩はめざましく、最小パタン幅 $1\ \mu\text{m}$ 以下のいわゆるサブミクロン領域の素子を集積化した、メガビット級のランダムアクセスメモリ (RAM) が実現されている。このようなシリコン大規模集積回路 (LSI) 製作技術の進歩はとどまるところを知らず、さらに微細で高密度、高性能の LSI 実現に向けて研究が進められている。より微細で高密度の LSI を実現するためには、微細なパタン形成技術の確立の他に、各製作工程の高精度化が重要な課題となる。

半導体の特長は、微量の不純物 (ドーパント) によってその電気特性を制御できる点にあり、不純物の種類、量、深さ方向分布等を制御することにより、所望の素子特性を実現している。従って、Si 中の不純物分布を制御する技術は、半導体集積回路を製作する上で要となる技術であり、不純物分布制御技術の高精度化が微細化、高性能化の鍵となる。

本研究では、半導体に不純物を導入する手法としてのイオン注入技術の高精度化を取りあげた。半導体に不純物を導入し電気特性を制御する方法としては、初期の頃には熱拡散技術が使われていた⁽¹⁾。これは、導入しようとする不純物を高濃度に含む薄膜 (SiO_2 等) を Si 上に堆積し、高温 ($1150 - 1200^\circ\text{C}$) の熱処理を行うことにより、Si 中に不純物を拡散させるものである。しかし、この方法では、不純物の量、深さ方向の濃度分布の制御性、均一性が悪く、特に、低濃度 (10^{18}cm^{-3} 程度以下) の不純物分布制御において問題が大きい。また、高温のプロセスであるため、浅い不純物層の形成が困難である等の問題があった。このような問題を克服する技術として、イオン注入を半導体素子製作に応用する研究が始められた^{(2), (3)}。イオン注入は、導入しようとする不純物イオンを静電的に加速して固体中にたたき込む技術である。イオン注入により半導体にドーピングを行った報告が Rourke 等⁽⁴⁾ によりなされて以来、国内外で精力的に研究が進められ⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾、現在では半導体への不純物導入技術として必要不可欠のものとなっている。イオン注入技術の特長としては、(1) 注入量はビーム電流を積分することにより精度よく決められ、注入深さは加速電圧により精度よく決められる

ので、制御性、再現性、均一性に極めて優れている、(2) 熱拡散技術に比べると低温プロセスである、(3) SiO_2 等の薄膜を通して、不純物導入ができる、(4) 質量分離を行った後のイオンを注入するので、目的としている元素のみを導入できる、等の点が挙げられる。このように、イオン注入は原理的に制御性、再現性に優れているが、また後述するような解決すべき種々の課題をもかかえており、今後の高密度LSIの不純物分布制御技術として確立するためには、高精度化のための系統的な研究が必要である。

半導体素子の製作工程には、種々の熱処理、酸化工程があり、イオン注入した不純物はSi中で再分布する。半導体素子の特性は最終的な不純物濃度分布で決まるので、イオン注入によりSi中に導入される不純物分布を正確に予測するとともに、その後の熱処理、酸化工程により、導入された不純物がどのように再分布するかを予測することが、高精度な不純物分布制御技術の確立のために重要な課題である。高密度、高性能LSIの構成要素となる微細なトランジスタを実現するためには、ソース、ドレイン等として用いられる不純物層を浅くしなければならない⁽⁹⁾。このような浅い不純物層を精度よく形成するためには、わずかな再分布も問題となるので、上に述べたイオン注入不純物分布制御の高精度化が、ますます重要な課題となっている。

Si中のドーパントとして重要である硼素(B)、磷(P)、砒素(As)等のⅢ族およびⅤ族の原子のイオン注入後の分布については多くの研究者によって調べられており、チャネリングが起きないような条件下においては高精度に分布を制御することが可能である⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。しかし、LSI基板として用いられるSiの単結晶にイオン注入する場合には、ある条件下ではチャネリングが起き、分布を正確に制御することが困難となる^{(6),(7),(13)}。チャネリングの内、面チャネリングについてはこれまであまり調べられておらず、その定量的な取り扱いについては不明な点が多い。

Si中のB、P等は酸化性雰囲気での熱処理を行うと、酸化による増速拡散(Oxidation Enhanced Diffusion: OED)が起きることが知られている^{(14),(15)}。低濃度領域、すなわちintrinsic領域でのOEDは、ある程度明らかにされているが、高濃度領域、すなわちextrinsic領域でのOEDはほとんど調べられていない。また、イオン注入によるダメージとOEDとの相互作用等、イオ

ン注入不純物のOEDについては不明な点が多い。

また、イオン注入不純物の拡散現象に特有の問題として、注入ダメージに起因する増速拡散がある^{(16),(17)}。これは、アニールの極めて初期に、通常の拡散よりもはるかに大きな拡散が起きるもので、アニール時間依存性等、その定量的な取り扱いはいまだほとんどなされていない。

以上述べてきたように、イオン注入によるSiへの不純物導入技術は、現在必要不可欠な技術として使用されているにもかかわらず、その不純物分布の精密な制御という点からみると必ずしも系統的に調べられているとは言えず、制御性、再現性のよいイオン注入方法、および熱処理、酸化等による不純物の再分布について、定量的に研究を行う必要がある。

1. 2 本研究の内容

以上述べたような背景から、本研究ではイオン注入による不純物分布制御技術の高精度化を目的に、次に述べる内容の研究を行う。なお、本研究では、応用の点から最も重要と考えられる硼素(B)についての結果を主として述べる。

第2章では、面チャネリングの注入均一性に与える影響を明らかにし、その防止条件について考察する。また、SiO₂膜を通してイオン注入した場合の面チャネリングの影響の程度についても実験を行う。チャネリングは低濃度イオン注入の場合により影響が大きくなることから、注入量は 10^{12}cm^{-2} 程度の低濃度について調べた。

第3章では、イオン注入した不純物(主としてB)の酸化性雰囲気での拡散現象を論じる。酸化による増速拡散(OED)の、低濃度領域(intrinsic領域)における、酸化温度依存性、酸化時間依存性等を明らかにした結果を述べる。

第4章では、高濃度領域(extrinsic領域)でのBのOEDの濃度依存性を明らかにし、高濃度領域でのOEDの機構について考察する。

第5章では、イオン注入したBのアニール初期に起きる、ダメージに基づく増速拡散について論じる。ランプアニール(Rapid Thermal Annealing: RTA)を用いた秒単位の熱処理による拡散の程度を評価し、拡散係数のアニール条件、イオン注入条件依存性を明らかにした結果を述べる。さらに、その結果から、ダメージに基づく増速拡散の機構について論ずる。

第6章では、イオン注入による不純物分布制御の応用として、浅い p^+n 接合形成技術と超微細MOSFET製作について述べる。チャネリングによる分布の拡がりを防止するために、基板表面を予めSiイオン注入により非晶質化し、さらに、ランプアニールを用いてBの拡散を抑えたまま活性化を行うことにより、接合深さ $0.1\mu m$ の極めて浅い p^+n 接合を形成した。さらに、その浅い接合形成技術と、第5章までの研究結果を超微細MOSFET製作に応用し、超微細高性能pチャネルMOSFETを実現した結果について述べる。

第7章で総括を行う。

参 考 文 献

- (1) 例えば C. S. Fuller and J. A. Ditzenberger, J. Appl. Phys., 27, 544(1956)
- (2) G. Dearnaley, J. H. Freeman, R. S. Nelson, and J. Stephen, "Ion Implantation," (North-Holland, Amsterdam, 1973)
- (3) 伊藤、鶴島、谷田、大泊, "イオンインプランテーション", 昭晃堂, 1976
- (4) F. M. Rourke, J. C. Scheffield, and F. A. White, Rev. Sci. Instr., 32, 455(1961)
- (5) J. Lindhard, M. Scharff, and H. Schiott, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 33, 1(1963)
- (6) J. Lindhard, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk., 34, No. 14, 1965
- (7) J. F. Gibbons, Proc. of the IEEE, 56, 295(1968)
- (8) J. F. Gibbons, Proc. of the IEEE, 60, 1062(1972)
- (9) J. R. Brews, W Fichtner, E. H. Nicollian, and S. M. Sze, IEEE Electron Device Lett., EDL-1, 2(1980)
- (10) T. E. Seidel, Proc. of Second International Conference on Ion Implantation in Semiconductors, (Springer-Verlag, New York, 1971), P. 47
- (11) K. Wittmack, J. Maul, and F. Schulz, "Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials," edited by B. L. Crowder, (Plenum, New York, 1973), p. 119
- (12) M. Iwaki, K. Gamo, K. Masuda, and S. Namba, "Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials," edited by B. L. Crowder, (Plenum, New York, 1973), p. 111
- (13) 例えば "Channeling," edited by D. V. Morgan, (John Wiley & Sons, London, 1973)
- (14) W. G. Allen and K. V. Anand, Solid-State Electron., 14, 397(1971)
- (15) D. A. Antoniadis, A. G. Gonzalez, and R. W. Dutton, J. Electrochem.

Soc., 125, 813(1978)

(16) W. K. Hofker, H. W. Werner, D. P. Oosthoek, and H. A. M. deGrefte,
Appl. Phys., 2, 265(1973)

(17) J. Narayan, O. W. Holland, R. E. Eby, J. J. Wortman, V. Ozguz, and
G. A. Rozgonyi, Appl. Phys. Lett., 43, 957(1983)

第2章 イオン注入時の面チャネリングとその防止^{(1)・(2)}

2. 1 序言

単結晶基板にイオン注入を行うときには、チャネリングに留意する必要がある。チャネリングとは結晶原子の隙間に沿ってイオンが深くまで侵入する現象であり、その侵入深さは、結晶方位とイオンの入射方向のなす角度に強く依存する。従って、チャネリングが起きるような条件ではわずかな入射角度の違いが深さ方向の濃度分布に大きな影響を与え、制御性、再現性のよいイオン注入を行うことが困難となる。このため、再現性、均一性を確保するためには、チャネリングが起きない条件でイオン注入する必要がある^{(3) - (6)}。

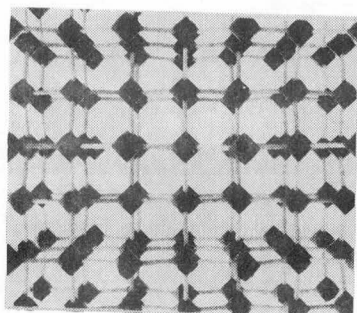
S i へのイオン注入時のチャネリングの内、低指数の結晶軸に沿ってのチャネリング（軸チャネリング）についてはこれまで広く調べられており^{(4) - (7)}、低指数の結晶方位を持つ S i ウェーハに対しては、ウェーハをイオンビームの入射方向から 7 ~ 8 ° 程度傾けてイオン注入することにより、軸チャネリングを防止することが一般的に行われている。一方、低指数の面に沿ったチャネリング（面チャネリング）は、その侵入の程度が軸チャネリングほど顕著でないこともあり、これまであまり調べられていなかった。しかし、微細 L S I 製作プロセス用不純物分布制御技術としてみると、面チャネリングを防止したイオン注入方法を確立する必要がある。

本章では、単結晶 S i 基板に B をイオン注入したときの面チャネリングのイオンビーム入射角度による違い、S i O₂ 膜を通してイオン注入する場合の S i O₂ 膜厚による違いを調べ、面チャネリングを防止した制御性のよいイオン注入方法を確立した結果を述べる。チャネリングは低濃度イオン注入のときに特に顕著に起きる。これは、注入量が増加すると、イオン注入によるダメージのために結晶性が乱れ、チャネリングが生じにくくなるためである。そのため、本章では 10^{12} cm^{-2} 程度の低注入量のイオン注入について調べた。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 面チャネリングとイオン注入方法

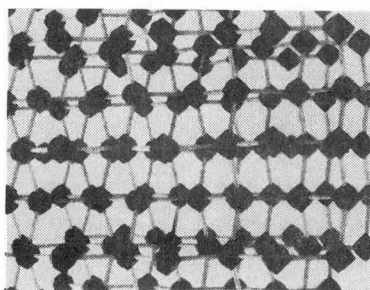
図2. 1は、Siの結晶模型を $\langle 001 \rangle$ 方向から眺めた写真を示したものであるが、単結晶を低指数の方位、例えば $\langle 001 \rangle$ 方向から眺めると、図2. 1に示すようにイオンの通り易い通路すなわちチャネルが存在する。このような方



$$\psi = 0^\circ$$

$$\theta = 0^\circ$$

図2. 1 $\langle 001 \rangle$ 軸チャネリングに対応するSi結晶模型
($\Psi = 0^\circ$ 、 $\theta = 0^\circ$)



$$\psi = 8^\circ$$

$$\theta = 0^\circ$$

図2. 2 (110) 面チャネリングに対応するSi結晶模型
($\Psi = 8^\circ$ 、 $\theta = 0^\circ$)

向からイオン注入を行うと、入射イオンはターゲット原子と衝突することなく、主として価電子との相互作用によってエネルギーを失いながら、ターゲットの深い位置まで侵入していく。これが軸チャネリングであり、Si結晶の場合、その臨界角は通常のイオン注入のエネルギー範囲において、 $3 \sim 4^\circ$ である。従って、ウェーハをビーム入射方向から 8° 程度傾ければ、軸チャネリングは防ぐことができる。しかし、ウェーハを 8° 程度傾けても低指数の面とビーム入射方向が平行になる場合、すなわち図2. 2に示すような状態では、低指数の面に沿ってイオンの通り易いチャンネルが存在することがわかる。（図2. 2の場合は (110) 面）このような状態でイオン注入を行うと、面に沿ってのチャネリングすなわち面チャネリング現象が起き、イオン注入の均一性、再現性に悪影響を与えることが考えられる。すなわち、面チャネリング現象を考慮すると、単にウェーハをビーム入射方向から傾けるだけでは不十分であり、低指数の面とビーム入射方向が平行にならないようにする必要がある。すなわち、どのような方位を軸にウェーハを傾けるかが重要な要素となる。

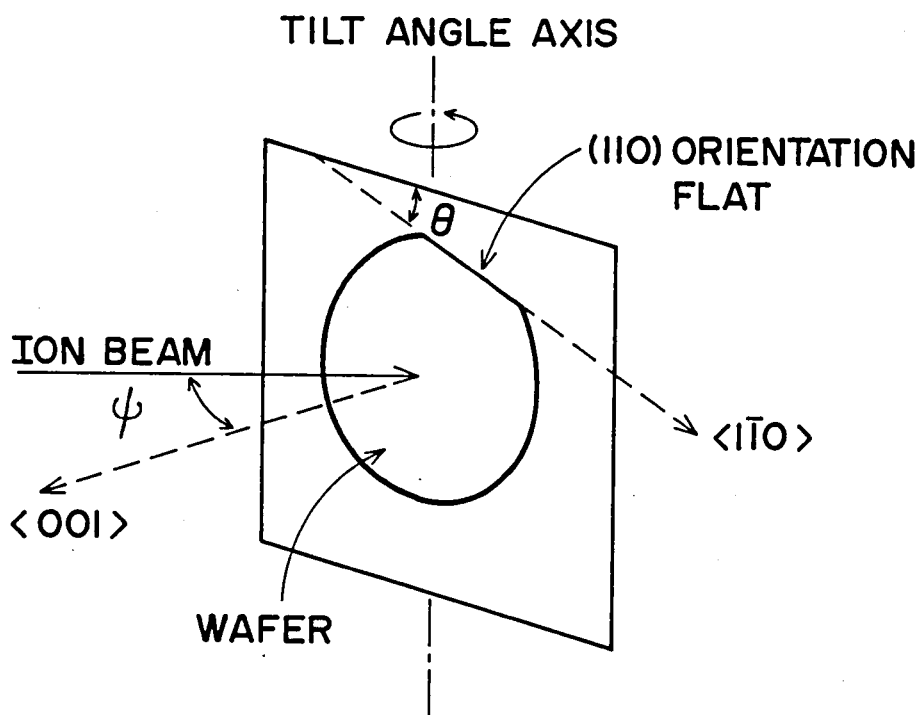


図2. 3 イオン注入時のビーム入射方向とウェーハの位置関係

本実験で用いたイオン注入装置は静電走査型であり、イオンビームは静電的にウェーハ上を走査される。図 2. 3 はイオン注入時のビーム入射方向とウェーハの位置関係を示したものである。図には、ウェーハの面方位が (001) 、オリエンテーションフラットが (110) 面のものを示している。イオンビームのウェーハ中心部への入射方向とウェーハの法線方向 ($<001>$ 方向) とのなす角を Ψ とする。(図に示すように、鉛直軸を回転軸として、ウェーハをホルダごと回転させることにより Ψ だけ傾けることに相当する) さらに図に示すように、オリエンテーションフラットの方向 ($<1\bar{1}0>$ 方向) と水平面とのなす角を θ とする。つまり、 θ はウェーハホルダ内でのウェーハの回転位置を表すパラメータである。本実験では、面チャネリング現象を定量的に調べるために、 $\Psi = 8^\circ$ (軸チャネリングの起きない条件) とし、 θ を変えて実験を行った。また SiO_2 膜を通してイオン注入したときの、 SiO_2 膜厚による面チャネリングの起き方の違いについても調べた。

2. 2. 2 評価用試料形成と評価法

注入イオン種としては B を用い、注入量が 10^{12} cm^{-2} 程度の低濃度注入について調べた。イオン注入後 MOS ダイオードを形成し、イオン注入した B の深さ方向の濃度分布をパルス C-V 法^{(8), (9)}で測定することにより、濃度分布のウェーハ内での変化を評価した。Si ウェーハは、CZ、P 型、面方位 (001) でオリエンテーションフラットが (110) 面のものを用いた。ウェーハ径は 75 mm であり、比抵抗は $30 \sim 50 \Omega \text{ cm}$ である。洗浄後、B を $40 \sim 150 \text{ keV}$ 、 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の条件でイオン注入した。なお、直接イオン注入する試料 (bare 注入) の他に、 SiO_2 膜を通してイオン注入したものについても調べた。また、裏面電極とのオーミック接触を得るために、ウェーハ裏面にも 100 keV 、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の条件で B をイオン注入した。イオン注入後、硫酸、過酸化水素系洗浄液で洗浄し、乾燥酸素雰囲気中で 1000°C 、60 分の酸化を行った。この条件で、bare 注入の試料の場合、 500 \AA の SiO_2 が形成される。電極金属として、Al を蒸着後、フォトリソグラフィにより一辺 $500 \mu \text{m}$ の正方形の MOS ダイオードを形成した。緩衝フッ酸液で裏面の SiO_2 を除去した後、裏面電極として Al を蒸着した。最後に、界面準位密度を減少させるために、水

素と窒素の混合ガス雰囲気中で、450℃、30分の熱処理を行った。

以上のようにして形成したMOSダイオードのパルスC-V特性から、深さ方向のキャリア濃度分布を測定し、イオン注入したBの分布のウェーハ内位置による違い、イオン注入条件による違いについて調べた。なお、パルスC-V特性から濃度分布を求める際には、Ziegler等によって与えられている式⁽⁹⁾を用いて空乏層近似に基づく誤差を補正し、表面近傍までの濃度分布を求めた。MOSダイオードを用いたパルスC-V法は、deep depletion状態でのC-V特性から深さ方向のキャリア濃度分布を求めるものであり、深い場所まで評価するためには、Siの少数キャリアのライフタイムが十分大きくなければならない。低濃度Bイオン注入層のライフタイムをC-t法により評価した結果、200μsec程度と十分大きく⁽²⁾、パルスC-V法を用いて深さ方向のキャリア濃度分布を十分深くまで求めることができた。以上のパルスC-V法によるキャリア濃度分布測定についての詳細は、巻末に付録としてまとめた。

2. 3 実験結果

2. 3. 1 チャネリング時の濃度分布

以後、図2. 3に示す注入状態を Ψ off、 θ rot.と呼ぶことにする。図2. 4に、8° off、0° rot.でbareSiにイオン注入したときのキャリア濃度分布測定結果を示す。図には、3インチウェーハ内での2つの位置、すなわち、ウェーハ中心部のA点と、オリエンテーションフラット側のウェーハ端部のB点についての測定結果を示す。この図から、ウェーハ中心部A点ではウェーハ端部B点に比べて分布が深いことがわかる。すなわち、A点では、BイオンがB点に比べて深くまで侵入している。これは、(110)面での面チャネリングの影響である。本実験で用いたイオン注入装置は、電界によってイオンビームを走査させる方式であるので、ウェーハ中心部とウェーハ端部では、イオンビームの入射角度が異なる。これが、A点とB点で分布形状が異なる原因である。すなわち、チャネリングの起きる条件では、面内均一性が低下する。本実験では、イオン注入後、MOSダイオードのゲート酸化膜形成のために、乾燥酸素雰囲気中で1000℃、60分の酸化を行っているので、イオン注入したBは拡散のために分布が拡がり、分布

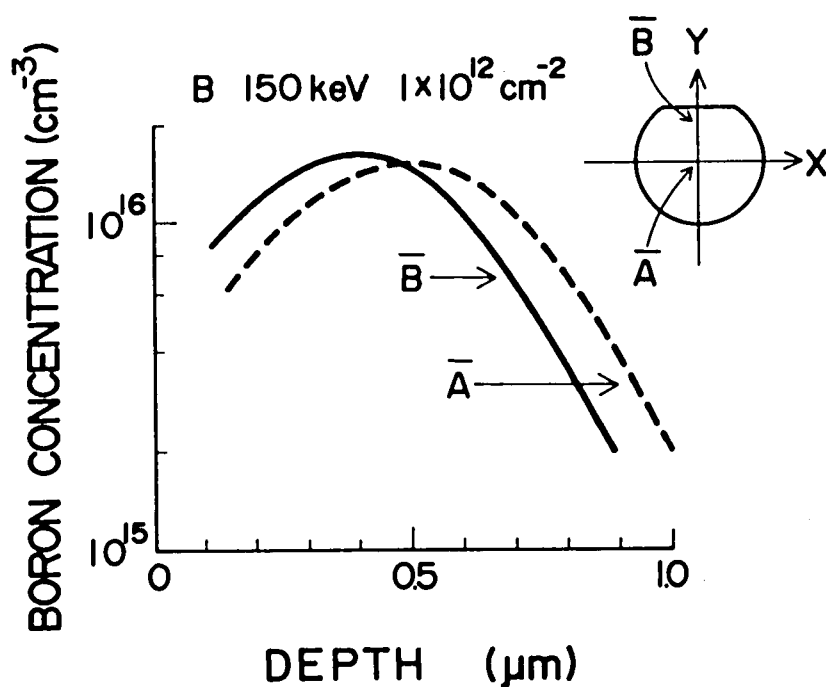


図 2. 4 8° off、 0° rot. で注入したときのキャリア濃度分布測定結果

形状が変化する⁽¹⁰⁾。従って、図 2. 4 に示した分布は注入直後の B の分布ではなく、拡散により変化した後の分布を示している。しかし、ピーク濃度を与える深さ（ピーク深さ）は変化しないので、ピーク深さに着目してチャネリング効果を評価した。一方、酸化により Si / SiO₂ 界面は移動する。bare Si では、この酸化により 500 Å の SiO₂ 膜が形成されるので、界面の移動距離は 220 Å となる⁽¹⁴⁾。従って、図 2. 4 に示す分布から求まるピーク深さ + 220 Å が、イオン注入直後のピーク深さ、すなわち射影飛程 R_p を表す。このようにして、パルス C-V 法によるキャリア濃度分布測定結果から、イオン注入した B の射影飛程を求めた。その結果、射影飛程 R_p は、A 点で $R_p = 5300 \text{ Å}$ 、B 点で $R_p = 4300 \text{ Å}$ が得られた。LSS 理論により非晶質基板に対して計算されている射影飛程の値である $R_p(\text{LSS})$ ⁽¹¹⁾ とこれらの値を比べると、150 keV の B に対して、 $R_p(\text{LSS}) = 4205 \text{ Å}$ であるから、B 点での R_p は $R_p(\text{LSS})$ にほぼ等しい。これに対して A 点では、面チャネリングのために、 R_p が $R_p(\text{LSS})$ よりも 25% 程度大きいことがわかる。

2. 3. 2 均一性の回転角度依存性およびSiO₂膜厚依存性

以上述べたような方法により、 R_p のウェーハ内での均一性を評価した。

図2. 5は、 $\Psi = 8^\circ$ のときのウェーハ内での射影飛程の最大値 R_{pmax} と射影飛程の標準偏差 $\sigma(R_p)$ の回転角度 θ 依存性の測定結果を示すものである。図から、 θ を大きくするに従って、 R_{pmax} 、 $\sigma(R_p)$ とも小さくなることがわかる。 θ を $20^\circ \sim 30^\circ$ にすることにより、 R_{pmax} は $R_p(LSS)$ に等しくなるとともに $\sigma(R_p)$ も測定誤差範囲内となり、面チャネリングは防止される。これは、 θ を大きくすることにより、 (110) 面とイオンビームのなす角度が大きくなるためである。また、 $\theta = 45^\circ$ 付近で再び R_{pmax} 、 $\sigma(R_p)$ がやや大きくなっているが、これは、 (100) 面に沿っての面チャネリングが起きているためである。図に示すように、 (100) 面の面チャネリングの程度は、 (110) 面のそれよりも小さい。これは、 (100) 面の面間隔(1.36 \AA)が (110) 面の面間隔(1.92 \AA)より小さいことによる。

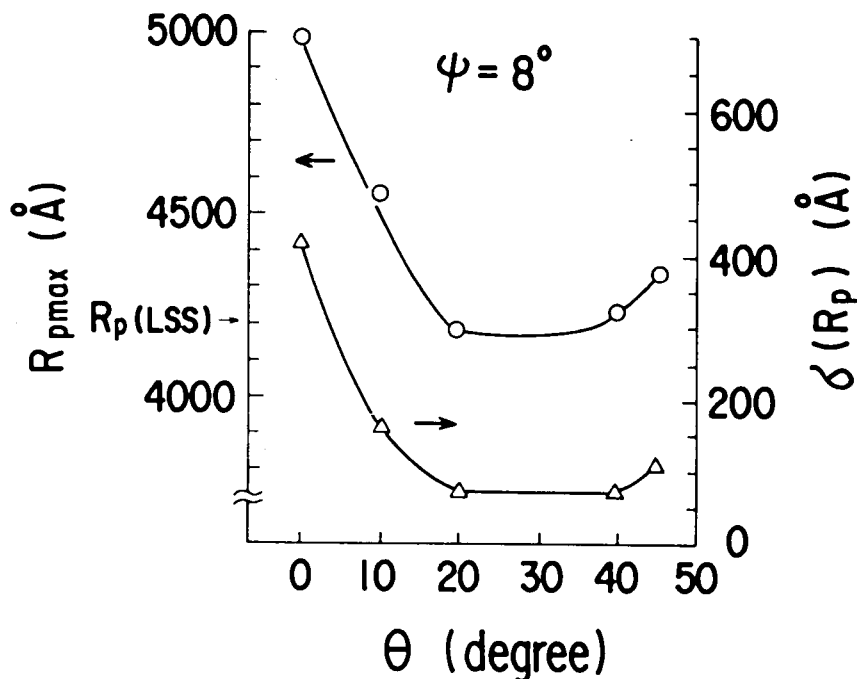


図2. 5 ピーク深さの最大値 R_{pmax} と標準偏差 $\sigma(R_p)$ の θ 依存性
($\Psi = 8^\circ$)

図2. 6は、 SiO_2 膜を通してイオン注入したときの面チャネリングに対する SiO_2 膜の影響を示すものであり、 $\Psi = 8^\circ$ 、 $\theta = 0^\circ$ のときの $R_{p\max}$ 、 $\sigma(R_p)$ の SiO_2 膜厚依存性を示したものである。150 keVのBに対しては、200 Å程度の SiO_2 膜により、(110)面チャネリングは防止できることがわかる。

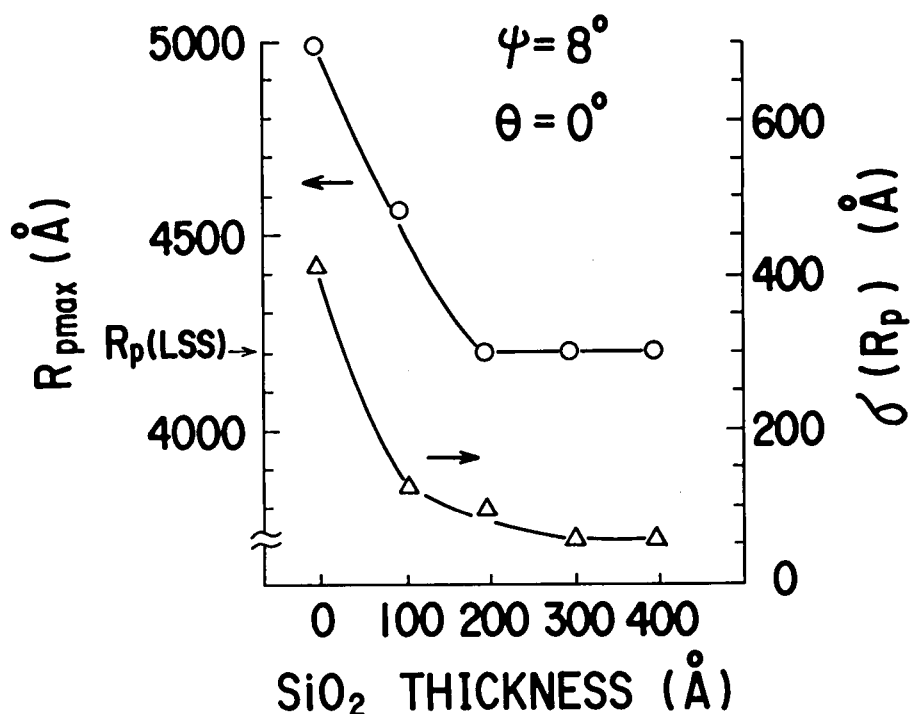


図2. 6 $R_{p\max}$ 、 $\sigma(R_p)$ の SiO_2 膜厚依存性
($\Psi = 8^\circ$ 、 $\theta = 0^\circ$)

2. 3. 3 ウェーハ内での侵入深さの分布

ウェーハ内での侵入深さの分布を測定した結果を述べる。ウェーハ内の位置を表す座標を図2. 4の右上に示すように定義し、便宜上、侵入深さ R_{pe} を、B濃度が 10^{16} cm^{-3} に下がった深さで定義する。すなわち、図2. 4に示す分布においては、A点で $R_{pe} = 7200 \text{ Å}$ 、B点で $R_{pe} = 6200 \text{ Å}$ となる。Bを $\Psi = 8^\circ$ 、 $\theta = 0^\circ$ 、150 keV、 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の条件で、bare Siにイオン

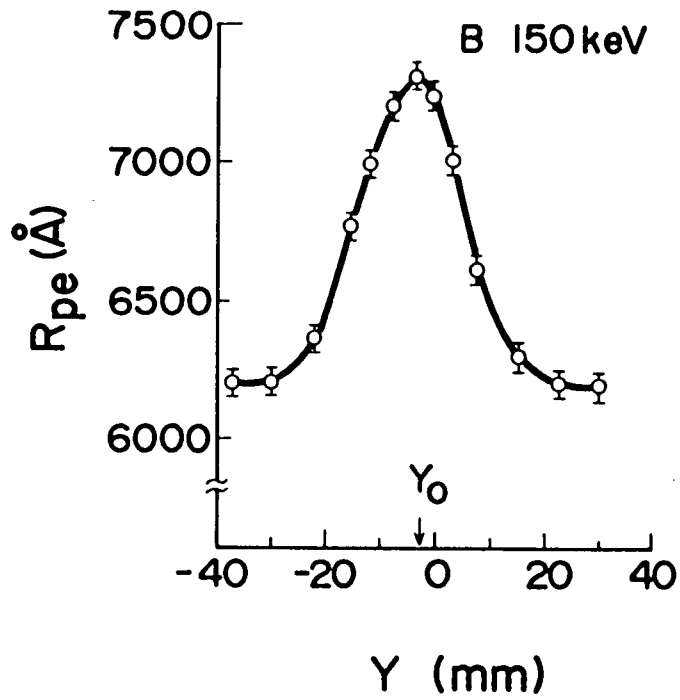


図 2. 7 8° off、 0° rot. で注入したときの侵入深さ R_p のウェーハ内分布
(y 方向、 $x = 0$)

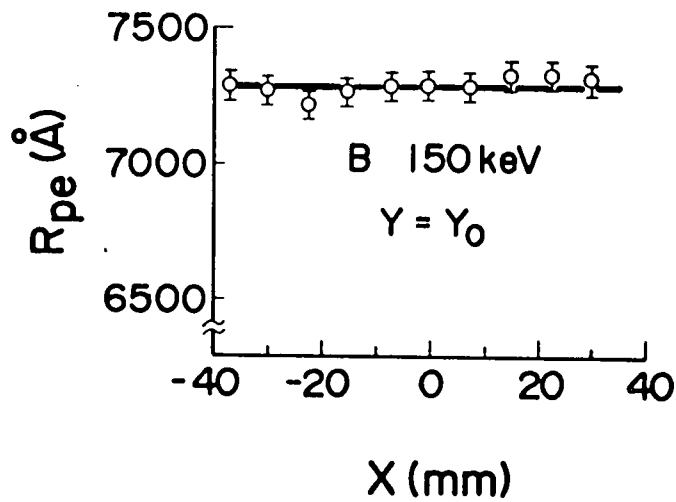


図 2. 8 8° off、 0° rot. で注入したときの侵入深さ R_p のウェーハ内分布
(x 方向、 $y = -3 \text{ mm}$)

注入したときの、 R_{pe} のウェーハ内の分布を図2. 7に示す。図は、 $x = 0$ のときの R_{pe} の y 方向の分布を示したものである。図に示すように、 R_{pe} は $y = -3$ mmにおいて最大値 7300 \AA となるが、これは、 (110) 面チャネリングが $y = -3$ mmにおいて最も強く起きていることを示している。すなわち、この場所でイオンビームが (110) 面に平行になっていることを示す。 $y = -3$ mmから離れるに従って、 R_{pe} は小さくなり $|y|$ の大きい場所で一定値 6200 \AA になっている。つまり、 $y = -3$ mmで (110) 面とビームのなす角度は 0° になり、その両側ではなす角度が大きくなるので、面チャネリングが減少する。また、 (110) 面とビームのなす角度が、 $y = 0$ ではなくて $y = -3$ mmで 0° になっているのは、ウェーハの面方位が $\langle 001 \rangle$ からややずれていたためであると考えられる。（通常、ウェーハの面方位に関する仕様は $\pm 1^\circ$ ）次に、 $y = -3$ mmのときの x 方向の R_{pe} の分布を図2. 8に示す。図に示すように、 R_{pe} は x 方向には変化しない。これは、 (110) 面とビームのなす角度が、 x 方向には変化しないためである。

2. 4 面チャネリングの臨界角に関する考察

2. 3. 3で述べたウェーハ内の侵入深さの分布の測定結果をもとに、 (110) 面チャネリングの臨界角についての考察を行う。 $\theta = 0^\circ$ でイオン注入したときの、 (110) 面とビームのなす角度 ϕ は、 y 軸上の点 $(0, y)$ に対しては次式で与えられる。

$$\phi = \tan^{-1}(y/L) - \tan^{-1}(y_0/L) \quad (2. 1)$$

ここで、 y_0 は最大の R_{pe} を与える点、すなわち、 $\phi = 0^\circ$ となる点であり、図2. 7の場合は $y_0 = -3$ mmである。また、 L はイオン注入装置の静電スキャナとウェーハとの距離であり、本実験の場合、 $L = 100$ cmである。

図2. 7の結果と(2. 1)式を用いて R_{pe} の ϕ 依存性を導出した結果を図2. 9に示す。図から、 $|\phi|$ の増大につれて R_{pe} は小さくなる、すなわち、面チャネリング効果が減少し、 $|\phi| > 1.5^\circ$ では面チャネリングが起きていないこ

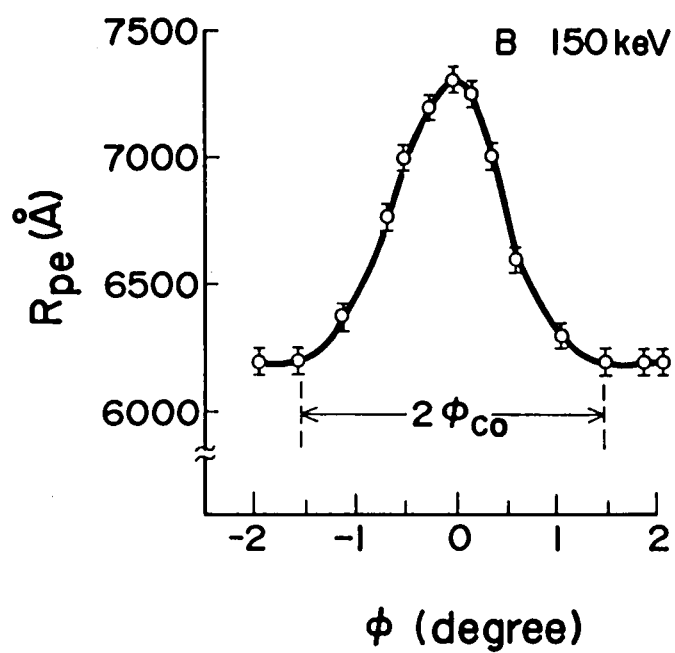


図 2. 9 侵入深さ R_{pe} の (110) 面とのなす角 ϕ による違い

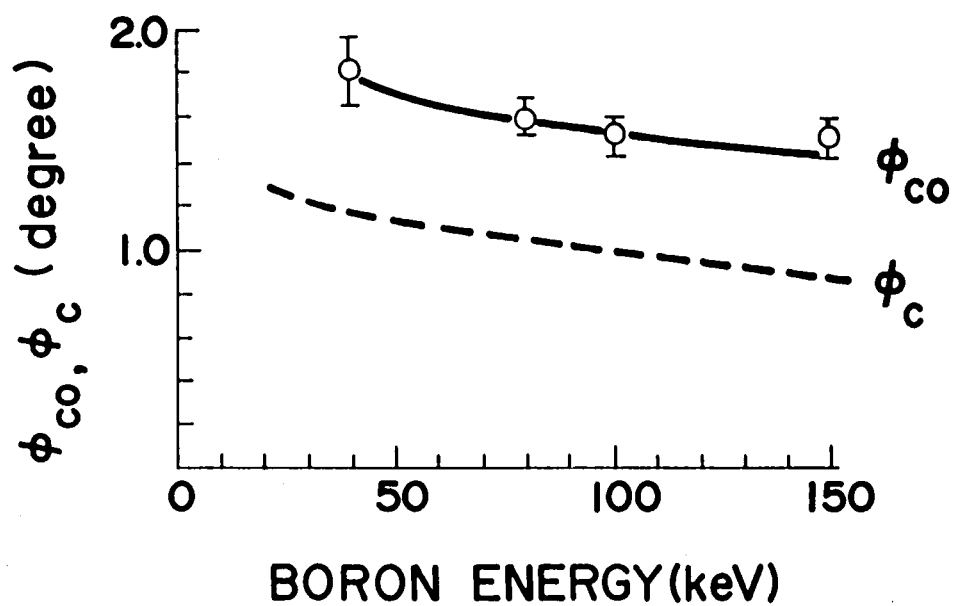


図 2. 10 cut off角 ϕ_{co} と連続体ポテンシャルモデルによる臨界角 ϕ_c の注入エネルギー依存性

とがわかる。ここで、面チャネリングが起きなくなる最小の角度を ϕ_{00} とし、cut off角と呼ぶことにする。図2. 9から、(1 1 0)面の面チャネリングの ϕ_{00} は150 keVのBに対して1.5°であることがわかる。以上のような方法で、 ϕ_{00} の注入エネルギー依存性を調べた。図2. 10に、Bに対する ϕ_{00} の注入エネルギー依存性を示す。注入エネルギーの減少とともに ϕ_{00} はわずかに増大し、40 keVのBに対しては $\phi_{00}=1.8^\circ$ である。一般に、チャネリングの臨界角は、注入エネルギーの減少とともに増大する。これは、注入エネルギーの低い方が、面とのなす角度が大きくてもディチャネリングしにくくなるためである。以上の結果から、LSI製作工程で通常用いられるBイオン注入のエネルギー範囲では($>20\sim30$ keV)、 $\phi>2^\circ$ とすることにより、面チャネリングが防止できることが明らかとなった。

次に、ウェーハ内の全ての点でこの条件を満足させるための方法を考察する。ウェーハ内の任意の点(x, y)における ϕ は、次式で与えられる。

$$\phi(x, y) = \sin^{-1} \left\{ \frac{|(x + L \sin \Psi) \sin \theta + y \cos \theta|}{\sqrt{(x + L \sin \Psi)^2 + y^2 + L^2 \cos^2 \Psi}} \right\} \quad (2. 2)$$

(2. 2)式を用いて、 $\Psi=8^\circ$ のときの3インチウェーハ内の点での ϕ を、種々の θ に対して計算した。その結果、 $\theta>\sim30^\circ$ とすれば、ウェーハ内の全ての点で $\phi>2^\circ$ を満足させることができることがわかった。すなわち、 $\Psi=8^\circ$ 、 $\theta=30^\circ$ とすることにより、面チャネリングを防止した、再現性、均一性に優れたイオン注入を行うことができる。この結果は、図2. 5に示す実験結果とよく一致している。

連続体ポテンシャルモデル(Continuum potential model)を使った、面チャネリングの臨界角の計算がD.V. Morgan等により行われている⁽¹²⁾。ここでは、BのSi(1 1 0)面に対する面チャネリングの臨界角を、連続体ポテンシャルモデルにより計算する。

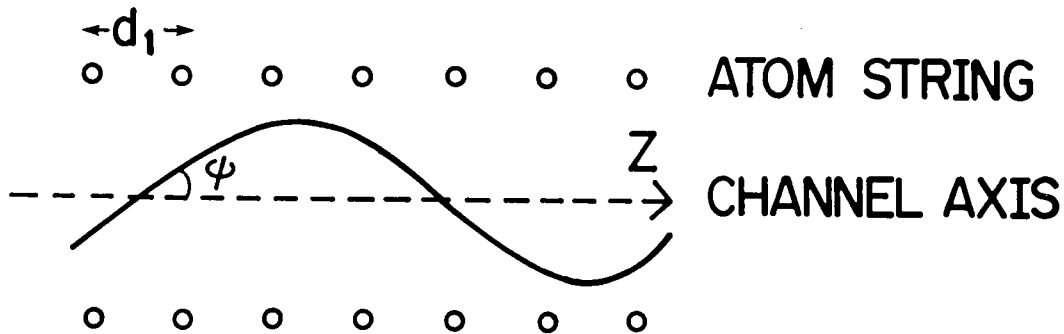


図 2. 1 1 チャネリング方向のイオンの運動 (軸チャネリング)

(a) 軸チャネリング

最初に、連続体ポテンシャルモデルを使って、軸チャネリングを解析的に考察する。チャネリング方向に入射したイオンは、軸方向の原子列に沿って進む。そして、図 2. 1 1 に示すように軸方向とのなす角 Ψ が小さい場合は、入射イオンは結晶原子から反発力を受けて波状にチャネリング方向を進むが、 Ψ が大きいとチャネルと直角方向のエネルギーが大きくなるためチャネル方向からはずれ、チャネリングは起きなくなる。

結晶原子と入射イオンの間に働く反発力はその距離 r が小さいときは、電子による遮蔽効果を考慮に入れた原子核の間のクーロン力である。この遮蔽クーロンポテンシャル $V_1(r)$ の近似式としては種々のものがあるが、ここでは、次の Bohr ポテンシャルを用いる。

$$V_1(r) = (A_1 a_1 / r) \exp(-r / a_1) \quad (2. 3)$$

$$A_1 = Z_1 Z_2 e^2 / a_1 \quad (2. 4)$$

ここで、

r : 結晶原子と入射イオンの距離

Z_1 : 入射イオンの原子番号

Z_2 : 結晶原子の原子番号

e : 電子の電荷 (静電単位)

a_1 : 遮蔽半径

である。

a_1 としては、通常、次式がよく使われる。

$$a_1 = 0.8853 a_H (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2} \quad (2.5)$$

$$a_H = 0.528 \text{ \AA} \text{ (Bohr半径)} \quad (2.6)$$

結晶原子は離散的に並んでいるため、チャネル軸に沿ったポテンシャルは、原子の近くで大きく、原子の間では小さいはずであるが、原子列とイオンの距離があまり小さくないときは、原子列からの距離 ρ で決まる平均的なポテンシャル $U(\rho)$ を用いてチャネリングを記述できることが知られており、これを、連続体ポテンシャルモデルという。原子列に沿っての、イオンに対する平均的なポテンシャル U は次式で与えられる。

$$U(\rho) = (1/d_1) \int_{-\infty}^{+\infty} V_1(\sqrt{z^2 + \rho^2}) dz \quad (2.7)$$

ここで、 d_1 は、原子列の原子間距離である。

(2.3) 式と (2.7) 式から

$$U(\rho) = (2 A_1 a_1 / d_1) K_0(\rho / a_1) \quad (2.8)$$

ここで、 K_0 は、0 位の变形ベッセル関数である。

以上述べた連続体ポテンシャルモデルは、イオンがある値以下に原子列に近づくと成立しなくなり、チャネリング運動 (波状運動) をしなくなる。その臨界値

ρ_{\min} は、概略次式を満足する ρ で与えられる。

$$d^2 U / d \rho^2 \sim 5 E_i / d_1^2 \quad (\rho = \rho_{\min}) \quad (2.9)$$

ここで、 E_i は入射イオンのエネルギーである。

(2.9)式に(2.8)式を代入すると

$$K_0(\rho_{\min}/a_1) + a_1 K_1(\rho_{\min}/a_1) / \rho_{\min} \sim 5 a_1 E_i / (2 d_1 A_1) \quad (2.10)$$

ここで、 K_1 は1位の变形ベッセル関数である。

連続体ポテンシャルモデルが成立しなくなる角度をチャネリングの臨界角 ϕ_c とすると、エネルギー E_i で入射したイオンのチャネリングの臨界角 ϕ_c は

$$E_i \phi_c^2 = U(\rho_{\min}) \quad (2.11)$$

で与えられる。

(b) 面チャネリング

面チャネリングの場合も同様に、連続体ポテンシャルモデルを用いて、臨界角 ϕ_c を評価することができる。面間隔 d_3 の面の間を運動するイオンに対する平均的な連続体ポテンシャル Y は、次式で与えられる。

$$Y(y) = (N_1 d_3) \int_0^\infty 2 \pi r_1 V_1(\sqrt{r_1^2 + y^2}) d r_1 \quad (2.12)$$

ここで

y : 入射イオンと面との距離

N_1 : 単位体積あたりの原子密度

r_1 : 入射イオンの面への射影点と面上の点との距離

である。

(2. 3) 式の遮蔽クーロンポテンシャルに対しては

$$Y(y) = 2\pi A_1 a_1^2 (N_1 d_3) \exp(-y/a_1) \quad (2. 13)$$

面チャネリングの ϕ_0 を評価するためには、仮想的な原子列を考え、(a)の軸チャネリングの場合に準じて扱う。その仮想的な原子列の原子間隔として、面内のイオンの平均自由行程 \bar{d} を考える。 \bar{d} は、原子の実効的な半径をRとすると次式で与えられる。

$$\bar{d} \sim 1 / [(N_1 d_3) 2R] \quad (2. 14)$$

ここで、Rとしては $2a_1$ 程度と考えればよいことが明らかにされている。すなわち、(2. 14)式より

$$\bar{d} = 1 / (4 a_1 N_1 d_3) \quad (2. 15)$$

となる。

原子間隔が \bar{d} である仮想的な原子列を考え、これに沿って進むイオンと原子列との距離の臨界値 ρ_{min} が、面との距離の臨界値 y_{min} となる。従って、(2. 10)式から ρ_{min} 、すなわち y_{min} を求め、次式により ϕ_0 を求めることができる。

$$E_i \phi_0^2 = Y(y_{min}) \quad (2. 16)$$

次に、Siの(110)面に対するBイオンのチャネリングの臨界角 ϕ_0 の計算結果について述べる。各パラメータは次のようになる。

$$d_3(110) = 1.92 \text{ \AA}, \quad Z_1 = 5, \quad Z_2 = 14,$$

$$N_1 = 4.99 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

従って、

$$a_1 = 0.179 \text{ \AA}, \quad A_1 = 5631 \text{ eV}, \quad \bar{d} = 14.58 \text{ \AA}$$

となる。

まず、(2.10)式から ρ_{\min} すなわち y_{\min} を求める。 $\rho / a_1 = x$ とすると、

$$K_0(x_{\min}) + K_1(x_{\min}) / x_{\min} = 5 a_1 E_i / (2 \bar{d} A_1) \quad (2.17)$$

となる x_{\min} を求めればよい。

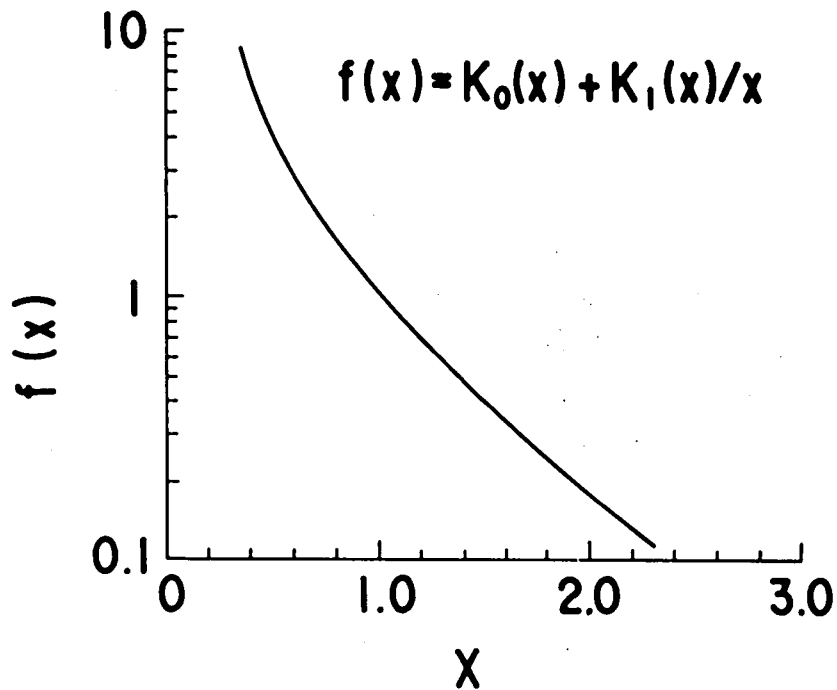


図 2. 12 関数 $f(x) = K_0(x) + K_1(x)/x$

図 2. 12 は、関数 $f(x) = K_0(x) + K_1(x)/x$ を計算した結果を示すものである。 $E_i = 150 \text{ keV}$ とすると、(2.17)式の右辺は 8.176×10^{-1} となり、(2.17)式を満足する x_{\min} は 1.11 となる。従って、
 $\rho_{\min} = y_{\min} = 0.199 \text{ \AA}$ となる。これを用いて ϕ_c を求めると、 $\phi_c = \sqrt{Y(y_{\min}) / E_i} = 1.54 \times 10^{-2} \text{ rad} = 0.88^\circ$ となる。

以上のようにして (110) 面に対する ϕ_c を注入エネルギーの関数として求めた結果を図 2. 10 に示す。図に示すように、 ϕ_c は注入エネルギーの減少とともに増加する。図には、実験から求めた cut off 角 ϕ_{co} の注入エネルギー依存性も併せて示しているが、両者の注入エネルギーに対する変化の様子はよく一致している。また、 ϕ_{co} の方が ϕ_c よりもやや大きい値になっている。これは、 ϕ が ϕ_c よりも若干大きい場合でも、quasi-channeling が起きる⁽¹³⁾ ことによると考えられる。

2. 5 結言

単結晶 Si に B をイオン注入したときの面チャネリング現象について調べた。パルス C-V 法により、B 濃度分布のウェーハ面内での場所による違いを評価し、それまであまり考慮されていなかった面チャネリング現象が、イオン注入の均一性、再現性に大きな影響を与えることを明らかにした。本章での主たる結果を以下にまとめる。

(1) 軸チャネリングを防止する目的で通常行われている off 角度 $\Psi = 8^\circ$ のときは、回転角度 $\theta = 20 \sim 30^\circ$ とすることにより、MOS プロセスで使われる (001) ウェーハを用いたときに問題となる (110) 面チャネリングは防止でき、均一性、再現性のよいイオン注入が可能である。

(2) $\theta = 0^\circ$ のときは、面チャネリングによりウェーハ面内の注入均一性が悪くなる。そのときのウェーハ面内の濃度分布の違いの測定結果から、 (110) 面の面チャネリングの入射角度依存性を明らかにし、面チャネリングが起きなくなる角度 ϕ_{co} を求めた。さらに、 ϕ_{co} の注入エネルギー依存性を明らかにした。

(3) 面チャネリングの臨界角 ϕ_c を、連続体ポテンシャルモデルにより解析的に考察し、その注入エネルギー依存性を計算した。そして、実験から求めた ϕ_{co} との比較を行い、その注入エネルギー依存性がよく一致することを示した。

参 考 文 献

- (1) M. Miyake, M. Yoshizawa, and H. Harada, J. Electrochem. Soc., 130, 716(1983)
- (2) M. Miyake and H. Harada, Jpn. J. Appl. Phys., 20, L797(1981)
- (3) F. H. Eisen, Can. J. Phys., 46, 561(1968)
- (4) G. Dearnaley, J. H. Freeman, G. A. Gard, and M. A. Wilkins, Can. J. Phys., 46, 587(1968)
- (5) T. E. Seidel, Proc. of Second International Conference on Ion Implantation in Semiconductors, (Springer-Verlag, New York, 1971), p. 47
- (6) V. G. K. Reddi and J. D. Sansbury, J. Appl. Phys., 44, 2951(1973)
- (7) J. Comes and R. G. Wilson, J. Appl. Phys., 51, 3697(1980)
- (8) W. van Gelder and E. H. Nicollian, J. Electrochem. Soc., 118, 138(1971)
- (9) K. Ziegler, E. Klausmann, and S. Kar, Solid-State Electron., 18, 189(1975)
- (10) M. Miyake and H. Harada, J. Electrochem. Soc., 129, 1097(1982)
- (11) J. F. Gibbons, W. S. Johnson, and S. W. Mylroie, "Projected Range Statistics," 2nd ed. (Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, Pennsylvania, 1975)
- (12) D. V. Morgan and D. van Vilet, Can. J. Phys., 46, 503(1968)
- (13) D. van Vilet, "Channeling," Chap. 2, edited by D. V. Morgan, (John Wiley & Sons, London, 1973)
- (14) M. M. Atalla and E. Tannenbaum, Bell Syst. Tech. J., 39, 933(1960)

第3章 低濃度イオン注入した不純物の酸化による増速拡散⁽¹⁾⁻⁽³⁾

3. 1 序言

S i への B、P 等の低濃度イオン注入は、L S I 製作プロセスにおいて M O S F E T の閾値電圧制御（チャネルドープ、チャネルストップ）として重要である。イオン注入後、種々の熱処理（アニール、酸化）が行われるが、デバイス特性は最終的な不純物の濃度分布で決定されるので、低濃度イオン注入した不純物の、その後の熱処理による再分布を明らかにすることが、L S I 製作プロセスの制御性向上のために必要である。低濃度イオン注入した不純物の非酸化性雰囲気中での拡散は、真性拡散係数で記述でき、また、表面での振舞いは、表面あるいは S i / S i O₂ 界面で不純物が反射するとした場合の計算で再分布を記述できることが知られている^{(4),(5)}。これに対して、酸化性雰囲気においては、B、P は拡散が増速されることが報告されている⁽⁶⁾⁻⁽¹⁴⁾。図 3. 1 に酸化による増速拡散の例を示す。これは、(1 0 0) S i 基板に B を 1 5 0 k e V、 $1 \times 1 0^{12}$ c m⁻² でイオン注入した後、1 0 0 0 °C、6 0 分の熱処理を行ったときの、電気的に活性な B の濃度分布測定結果を示したものである。濃度分布はパルス C - V 法により測定した。図には、非酸化性雰囲気である窒素雰囲気と酸化性雰囲気である乾燥酸素雰囲気の両方についての結果を示している。図に示すように、乾燥酸素雰囲気の方が、窒素雰囲気よりも分布形状が広がっており、酸化による増速拡散が起きていることがわかる。酸化による増速拡散（Oxidation Enhanced Diffusion: 以後、O E D と呼ぶ）現象は複雑であり、また酸化性雰囲気での熱処理においては、S i / S i O₂ 界面での偏析と S i O₂ 膜の成長により、B は S i O₂ 中に外方向拡散し、濃度分布に影響を与える。これまでの O E D についての報告のほとんどは、主として熱拡散法により導入した不純物層のシート抵抗と接合深さの測定結果とシミュレーションの結果の比較から、拡散係数を評価したものであった。しかし、これでは、O E D と偏析の効果を独立に評価することができない、深さ方向の濃度分布を測定していない、等の理由により十分ではなく、また、ダメージ等のイオン注入特有の問題もあり、これまでイオン注入した B、P の O E D を十分解明する研究はなされていなかった。

本研究では、S i に低濃度イオン注入した不純物、特に B について、その酸化

性雰囲気での拡散現象を、MOSダイオードを用いたパルスC-V法による濃度分布測定により調べた。本研究では、拡散係数と偏析係数を独立に評価する手法を開発し、拡散係数の酸化時間依存性、酸化速度依存性、酸化温度依存性を明らかにした。さらに、偏析係数を温度の関数として求め、低濃度イオン注入したBの酸化後の再分布を正確に予測可能にした。また、低濃度イオン注入したPのOEDについても調べ、Bとの比較を行った。

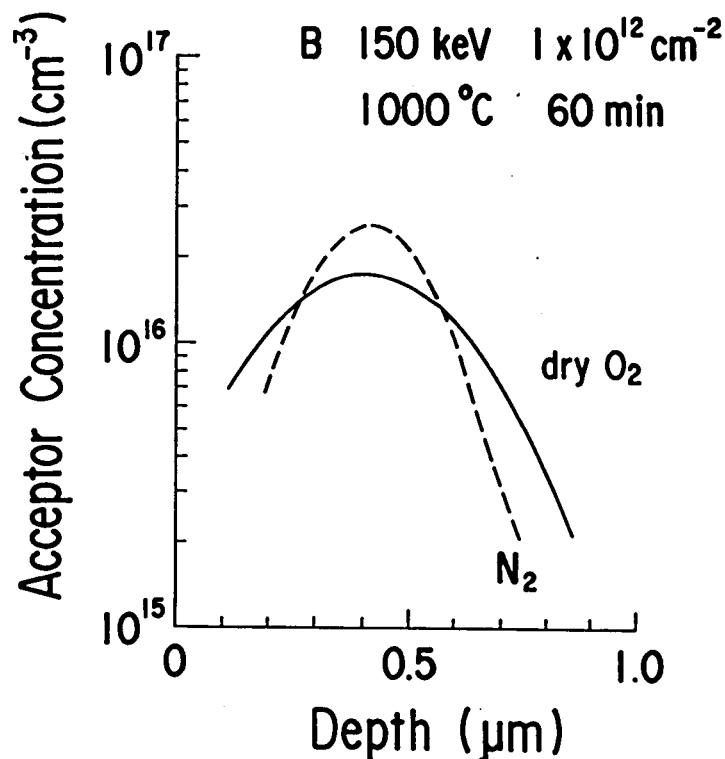


図 3. 1 酸化による増速拡散 (OED) の例

3. 2 実験方法

3. 2. 1 測定用試料形成

イオン注入したBの深さ方向の濃度分布は、以下に述べる工程で形成したMOSダイオードのパルスC-V特性から求めた⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁹⁾。用いたSi基板は、CZ、

P型、比抵抗が $30 \sim 50 \Omega \text{ cm}$ のものである。面方位は、主として (100) について調べ、面方位による違いを明らかにするために、 (110) 、 (111) についても調べた。注入エネルギー $15 \sim 150 \text{ keV}$ 、注入量 $5 \times 10^{11} \sim 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の条件で、Bをイオン注入した。イオン注入の角度は 8° off 、 30° rot. (ランダム方向)とした。裏面電極とのオーミック接触を得るために、ウェーハ裏面にも 100 keV 、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の条件でBをイオン注入した。イオン注入後、硫酸、過酸化水素水系洗浄液で洗浄した後、乾燥酸素雰囲気中で酸化を行った。酸化温度は $950 \sim 1100^\circ \text{C}$ であり、酸化時間は $30 \sim 200$ 分である。この酸化により形成される酸化膜厚は $300 \sim 2000 \text{ \AA}$ である。ここで形成された SiO_2 膜をそのままゲート酸化膜として用い、一辺 $500 \mu\text{m}$ の正方形のA1ゲートMOSダイオードを形成した。MOSダイオード形成後、界面準位密度を減少させるために、水素と窒素の混合ガス雰囲気中で、 450°C 、 30 分の熱処理を行った。以上の工程で形成したMOSダイオードは、乾燥酸素雰囲気での拡散を調べるのに用いた。一方、比較のために、非酸化性雰囲気である窒素雰囲気での拡散も調べたが、その場合は、あらかじめゲート酸化膜として用いる 500 \AA の SiO_2 を熱酸化 (乾燥酸素雰囲気、 1000°C 、 60 分)により形成した後、 SiO_2 を通してBをイオン注入し、窒素雰囲気中で熱処理を行い、MOSダイオードを形成した。

3. 2. 2 拡散係数および偏析係数の決定

パルスC-V法により測定した濃度分布から、Bの拡散係数および Si/SiO_2 界面での偏析係数を求める方法について述べる。一般的には、酸化によるBの再分布形状には拡散係数と偏析係数の両方が影響するため、単一の分布測定結果からこの2つを決定するのは困難である。そこで、偏析係数とは独立に拡散係数を求めるために、以下のような方法を用いた。偏析によるBの外方向拡散は、 Si/SiO_2 界面に近い所で大きな影響を与え、深い所にはほとんど影響しない (もちろん、これは熱処理条件に依存する) ので、深い所に導入したBの分布形状から、拡散係数を偏析係数とは無関係に決定することができる。本実験では、 150 keV と比較的高エネルギーでイオン注入したBの濃度分布測定結果から拡散係数を求めた。この条件で、 950°C 、 1000°C では偏析の影響は

ほとんどない。1050℃以上ではある程度影響を与えるが、その場合でも界面から深い所の分布形状から、拡散係数を評価することができた。

(1) 拡散係数の決定方法

窒素雰囲気のような非酸化性雰囲気でのイオン注入不純物の再分布は、初期分布をガウス分布とし、拡散係数が定数であるとすると、次に示すような解析式で表される^{(5),(20)}。

$$N(x) = [N_{p1} / (2 \sqrt{1 + 2Dt / \Delta R_p^2})] [\Omega(x, t) + \Omega(-x, t)] \quad (3.1)$$

$$\Omega(x, t) = \exp\{-(x - R_p)^2 / B_1\} [1 + \operatorname{erf}(C_1 / \sqrt{B_1})] \quad (3.2)$$

$$B_1 = 2 \Delta R_p^2 + 4Dt \quad (3.3)$$

$$C_1 = R_p \sqrt{2Dt} / \Delta R_p + x \Delta R_p / \sqrt{2Dt} \quad (3.4)$$

$$N_{p1} = \sqrt{2} N_D / [\sqrt{\pi} \Delta R_p \{1 + \operatorname{erf}(R_p / \sqrt{2} \Delta R_p)\}] \quad (3.5)$$

ここで、 $N(x)$ は深さ x での不純物濃度、 R_p 、 ΔR_p はイオン注入不純物の射影飛程および標準偏差である。 D は拡散係数、 t は熱処理時間（拡散時間）、 N_D は注入量、 N_{p1} は注入直後のピーク不純物濃度である。パルス $C-V$ 測定から求まるものは、電気的に活性な不純物の濃度分布である。本実験では、熱処理温度が高いので活性化率は1に近いと考えられるが、ここでは活性化率を定数であるとして、実験結果より求めた。活性化率を α とすると、(3.1) 式から、電気的に活性な B の濃度（すなわちアクセプタ濃度）は $\alpha N(x)$ となる。偏析が再分布形状に影響を与えない条件では、酸化性雰囲気での拡散も上記の式で表され则认为てよい。(3.1) 式の第2項が界面での反射を表す項である。従って、偏析が影響を与えない、つまり界面まで到達する不純物量が少ないというこ

とは、この第2項が小さいということに対応する。酸化による界面の移動を考慮すると、酸化後の電氣的に活性な不純物の濃度分布 $N_A(x)$ は、深さ x を Si/SiO_2 界面から測るものとする、

$$N_A(x) = [\alpha N_{P1} / (2 \sqrt{1 + 2Dt / \Delta R_p^2})] [\Omega(x + bX_o, t) + \Omega(-x - bX_o, t)] \quad (3.6)$$

となる。ここで、 X_o は形成された SiO_2 の膜厚、 b は SiO_2 膜が形成される際に消費される Si の厚さと形成された SiO_2 膜の厚さの比で、 $0.44^{(21)}$ である。本研究では、 $150 keV$ でイオン注入した B の濃度分布測定結果に、
(3.6) 式で表される濃度分布が最もよく合うように拡散係数 D 、活性化率 α を求めた。

(2) 偏析係数の決定方法

偏析現象を取り入れたイオン注入不純物の再分布を解析的に解くことは困難であるので、差分法を用いた数値計算により再分布形状を計算した。

Si/SiO_2 界面を深さ方向 x の原点とすると、解くべき式は次の拡散方程式である⁽¹²⁾。

$$\partial N / \partial t = \partial / \partial x (D \partial N / \partial x) + b (dX_o / dt) (\partial N / \partial x) \quad (3.7)$$

初期条件は

$$N(x, 0) = N_0(x) \quad (3.8)$$

境界条件は

$$N(\infty, t) = N_{sub} \quad (3.9)$$

また、総不純物量は不変であるから、 SiO_2 中での拡散を無視できる場合には

$$D \partial N / \partial x |_{x=0} = (1/m - b) N(0^+, t) dX_0 / dt \quad (3.10)$$

$$m = N(0^+, t) / N(0^-, t) \quad (3.11)$$

ここで、 m は偏析係数であり、 0^+ は Si/SiO_2 界面の Si 側を表し、 0^- は SiO_2 側を表す。また、 N_0 は初期分布を表し、 N_{sub} は基板の不純物濃度である。

(1)と同様に、パルス $C-V$ 測定の結果と比較するにあたっては、 N に活性化率 α をかけたものを用いた。

また、計算に際しては酸化特性が必要であるが、ここでは、本実験で行った酸化温度、酸化時間の範囲の実験結果を最もよく表現する実験式として次の式を用いた。

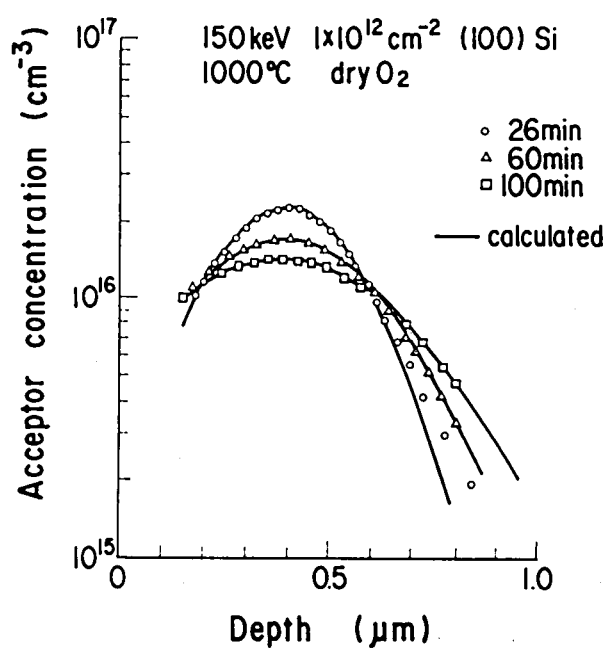
$$X_0 = A_2 t^{0.65} \quad (3.12)$$

ここで、(100)面に対する A_2 は次のようになる。

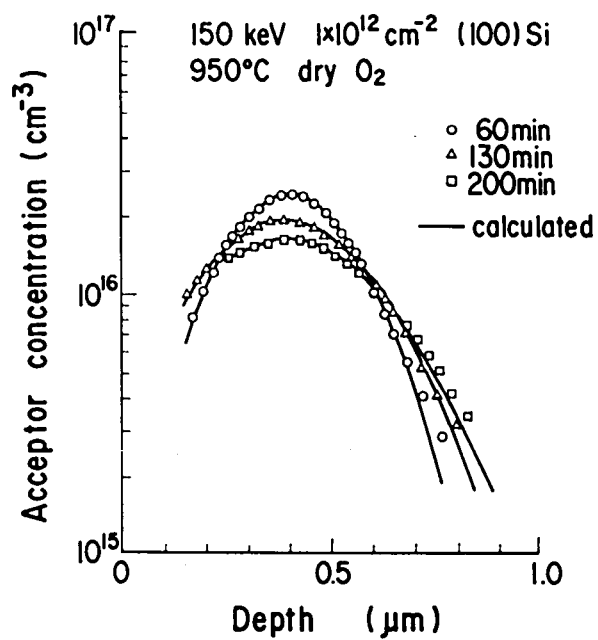
$A_2 = 1.51 \times 10^{-8}$	$[cm \ sec^{-0.65}]$	(950℃)
2.44	$\times 10^{-8}$	(1000℃)
3.82	$\times 10^{-8}$	(1050℃)
6.06	$\times 10^{-8}$	(1100℃)

以上の式を用いた計算により得られた分布形状が実験により得られた分布形状に最もよく合うように偏析係数 m を定めた。ただし、拡散係数および活性化率は

(1)で述べた方法により得た値を用いた。ここで、実験値としては、偏析が分布形状に大きな効果を持つ、低い($\sim 25 \text{ keV}$)注入エネルギーのものを用いた。



(a) 1 0 0 0 °C



(b) 9 5 0 °C

図 3. 2 酸化後の電氣的に活性な B の濃度分布

3. 3 実験結果

3. 3. 1 拡散係数

図 3. 2 に、乾燥酸素雰囲気中で酸化後の、電氣的に活性な B の濃度分布測定結果を示す。B イオン注入条件は、 150 keV 、 $1 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$ であり、面方位が (100) の Si 基板に対する結果である。図 3. 2 (a) は酸化温度 1000°C 、図 3. 2 (b) は 950°C に対する結果である。これらの結果から、拡散係数 D と活性化率 α を求めた。 D はピーク濃度で規格化したときの分布形状を与え、 α は濃度の絶対値に関係するので、 D と α をそれぞれ決定することができる。なお、初期分布を与える、 R_p 、 ΔR_p としては、LSS 理論を用いて Gibbons 等が計算している値⁽²²⁾を用いた。図 3. 2 の実線は、(3. 6) 式による計算値を示すが、実験値と計算値はよく一致していることがわかる。このようにして求めた拡散係数を、酸化時間の関数として図 3. 3 に示す。図から、B の拡散係数は酸化時間の増大とともに徐々に減少することがわかる。このように、酸化性雰囲気での拡散係数は酸化時間依存性があるので、ここで実験から求めた

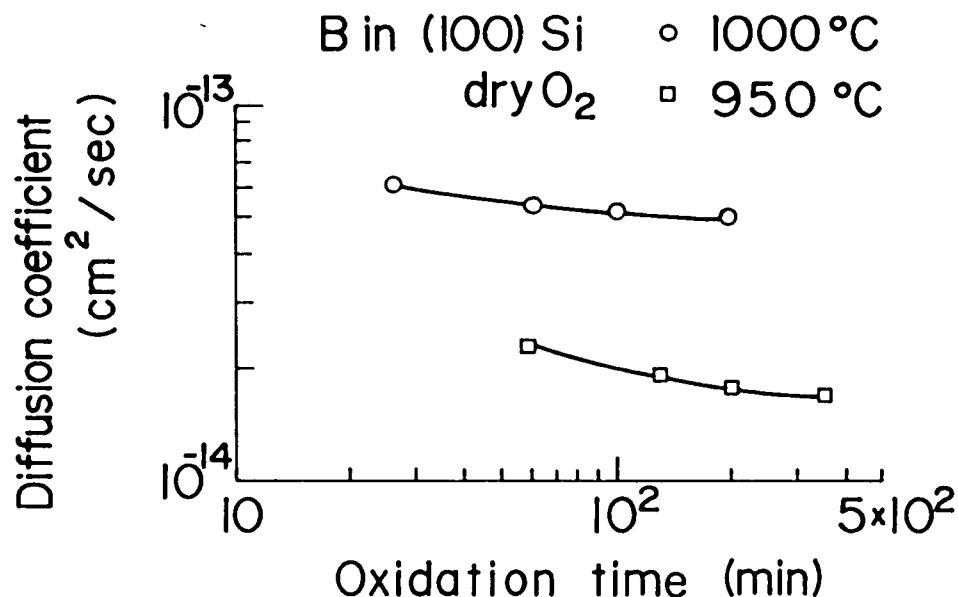


図 3. 3 実効的な拡散係数の酸化時間依存性

拡散係数は実効的な拡散係数、すなわち、時間 0 からその酸化時間 t までの瞬間的な拡散係数を時間平均したものである。図 3. 4 は、 1050°C 、60 分の酸化後の電氣的に活性な B の濃度分布を示したものである。(3. 6) 式を用いた計算値を実線で示すが、この場合は拡散距離が大きいために B が界面まで到達し、界面付近で実験値の方が計算値よりも小さくなっていることがわかる。しかし、深い領域では、実験値は計算値によく一致しており、このような場合でも拡散係数を求めることができる。図 3. 4 に示す破線は、後に述べる偏析の効果を考慮した計算値であるが、界面付近まで実験値と一致している。

活性化率 α は、本研究で行った乾燥酸素雰囲気での実験の範囲では 0. 9 であった。また、この値は、本研究で行った注入量の範囲 $5 \times 10^{11} \sim 5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ で一定であった。 α が 1 ではなく 0. 9 である原因は明らかではないが、窒素雰囲気での 1100°C 、120 分程度の熱処理後の分布から求めた α は 1 であったことから、注入量の測定誤差等ではない。

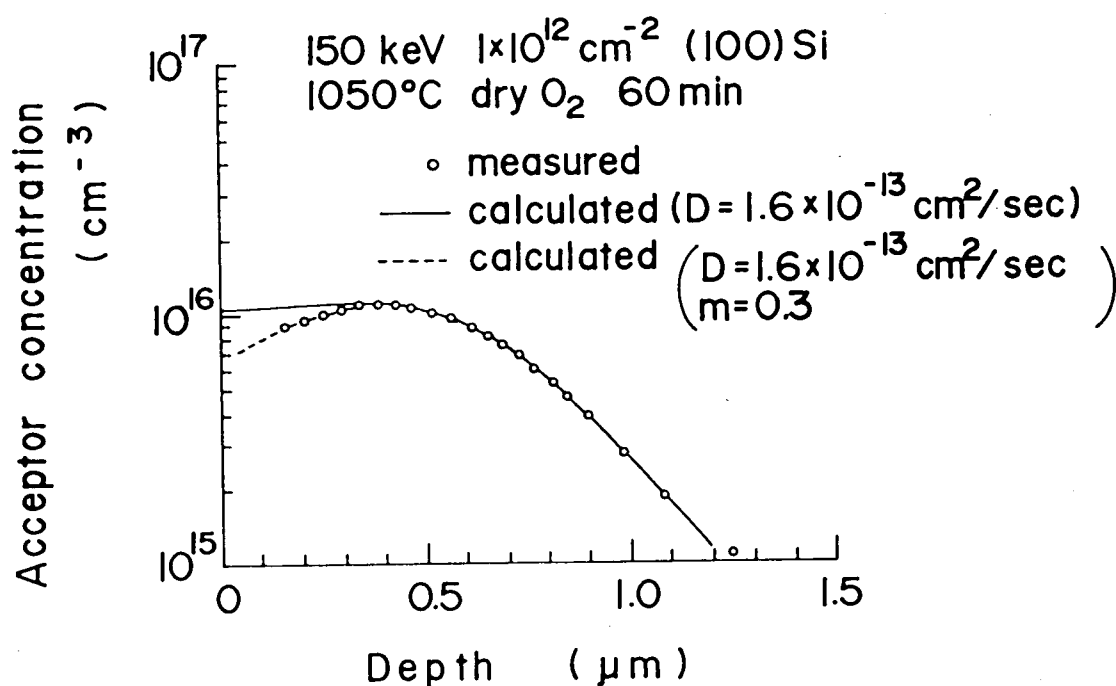


図 3. 4 酸化後の電氣的に活性な B の濃度分布
 (1050°C 、60 分)

図 3. 5 は、乾燥酸素雰囲気での拡散の S i 基板面方位による違いを示すものであり、1000℃、60 分の酸化後の電氣的に活性な B の濃度分布である。○印が (100) 基板に対する結果、△印が (110) および (111) 基板に対する結果である。図に示すように、酸化性雰囲気では用いる S i 基板の面方位により B の拡散に違いがあり、(100) の方が (110)、(111) よりも拡散係数が大きい。また、(110) と (111) の間には差異は、ほとんど認められない。この結果は、他報告者による結果⁽⁶⁾と一致している。なお、窒素雰囲気では、このような拡散係数の面方位による違いはない。

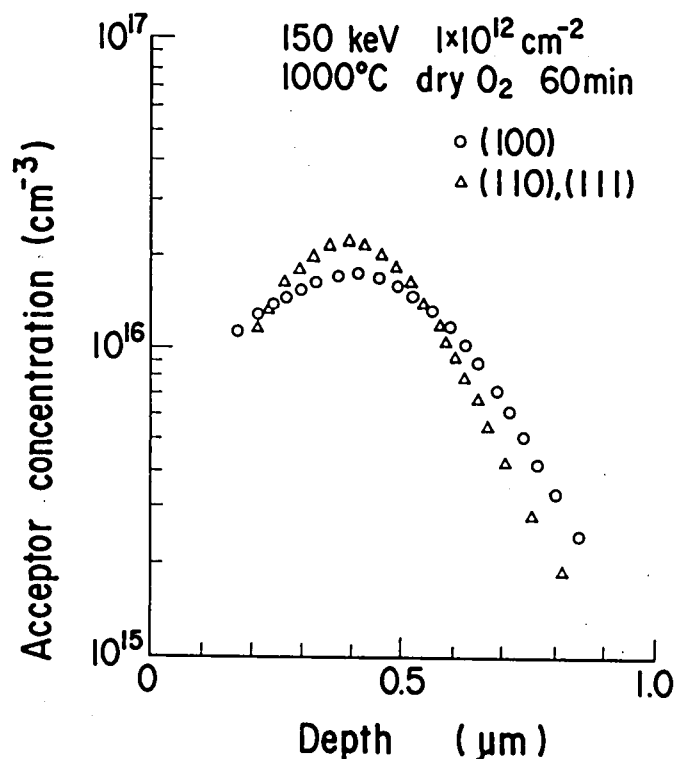


図 3. 5 酸化性雰囲気での拡散の S i 基板面方位による違い

以上のようにして求めた拡散係数の温度依存性を図 3. 6 に示す。酸化性雰囲気では拡散係数に時間依存性があるため、図には種々の酸化時間における値を示している。また、比較のために、窒素雰囲気における拡散係数も併せて示す。窒

素雰囲気での拡散係数は、次式に示すようなアレニウス型の温度依存性を持つ。

$$D_N = 0.77 \exp(-3.47 \text{ eV} / kT) \quad [\text{cm}^2 / \text{sec}] \quad (3.13)$$

ここで、 T は絶対温度、 k はボルツマン定数である。

図から、本実験で調べた全ての温度範囲においてOEDがおきており、その程度は温度が低いほど大きいことがわかる。

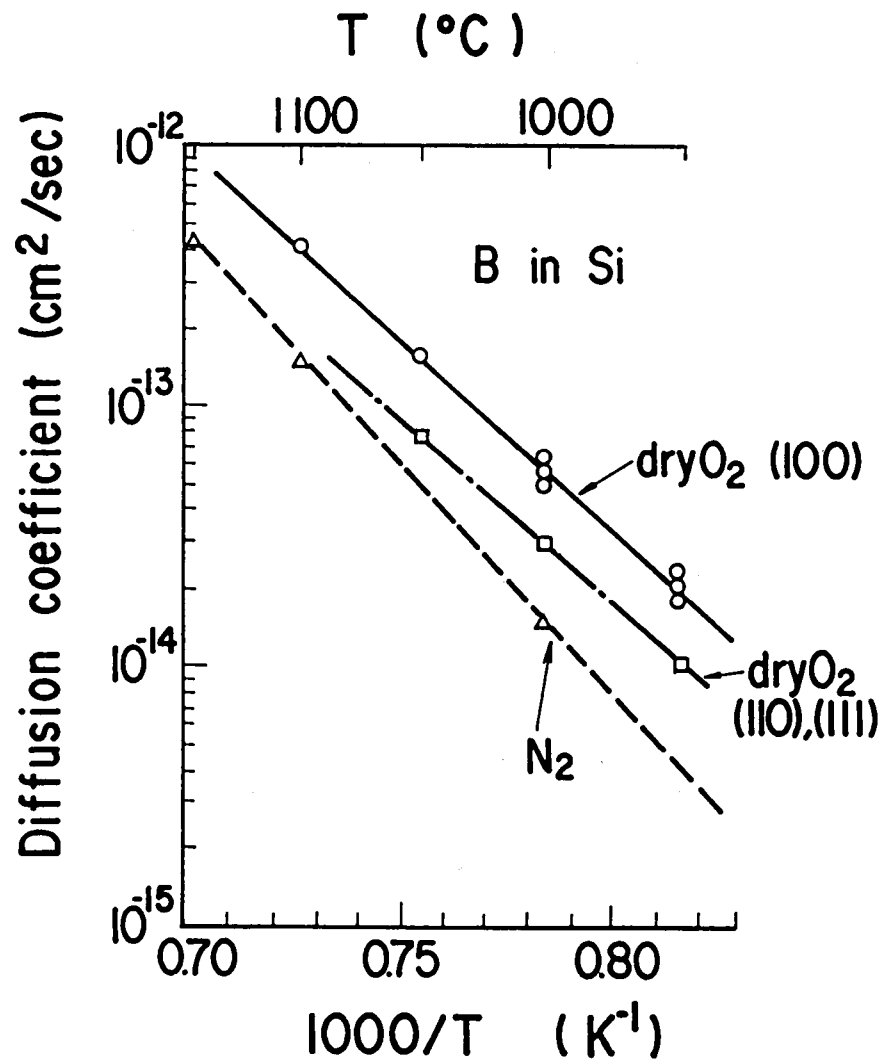


図 3. 6 B の拡散係数の温度依存性

3. 3. 2 偏析係数

注入エネルギーが低い場合には、イオン注入したBは表面から浅い所に分布するので、酸化によるBの外方向拡散が顕著になる。図3. 7は、(100) SiにBを25 keV、 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の条件でイオン注入した後、乾燥酸素雰囲気中で950℃の酸化を行った後の、電氣的に活性なBの濃度分布測定結果である。拡散係数は3. 3. 1で求めた値を用い、(3. 7) ~ (3. 11)式を用いた差分法による数値計算の結果が実験値に最もよく一致するように偏析係数 m を定めた。図の実線は $m = 0.1$ のときの計算値を示すものであるが、実験値とよく一致している。このようにして各温度、各面方位について m を求めた結果を図3. 8に示す。図は、 m を温度の逆数に対してプロットしたものである。比較のために、他報告者により報告されている値⁽⁶⁾、⁽¹⁰⁾、⁽¹³⁾も併せて示す。(110)基板に対する m と(111)基板に対する m はほぼ等しく、(100)基板に対す

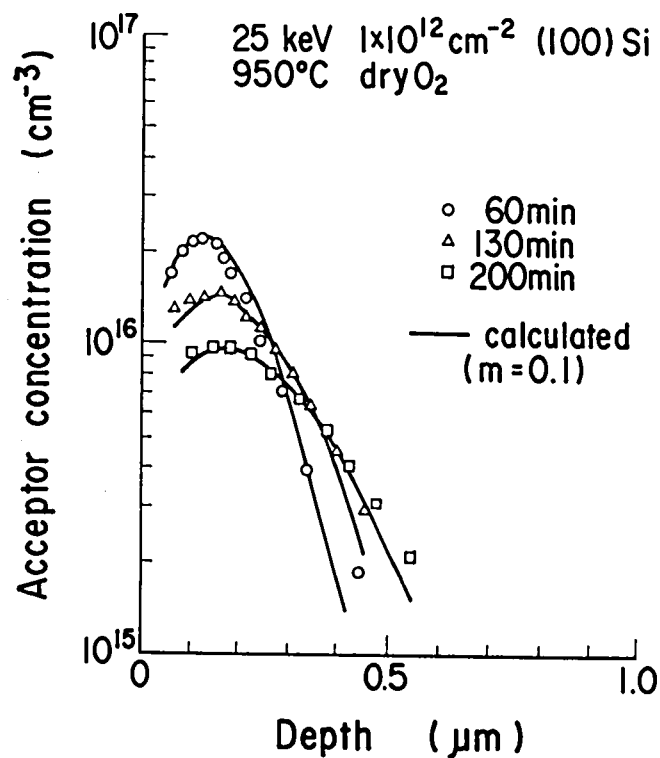


図3. 7 酸化後の電氣的に活性なBの濃度分布

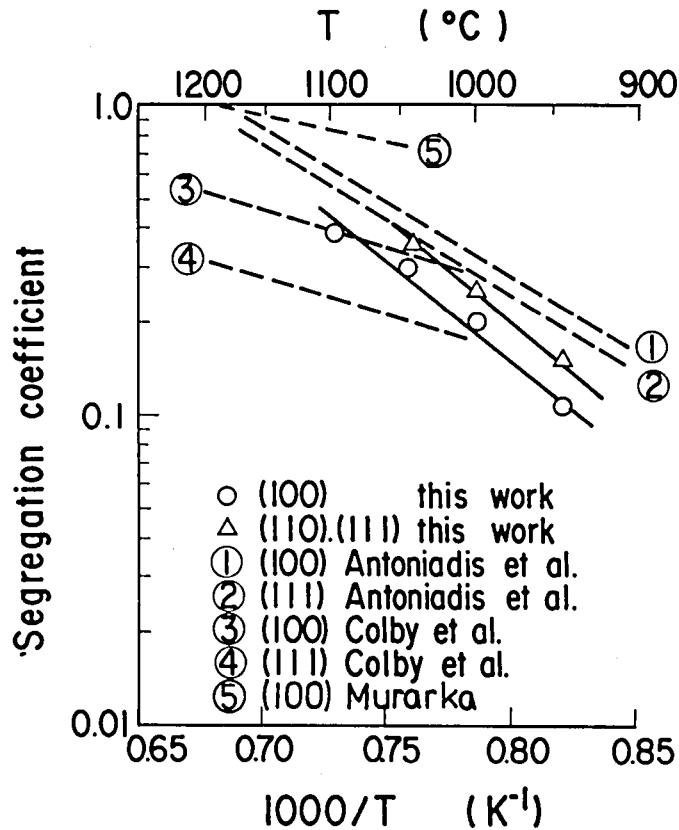


図 3. 8 偏析係数の温度依存性

る m はそれらよりもやや小さい。偏析係数 m はアレニウス型の温度依存性を持っており、次式で表される。

$$m_{(100)} = 7.6 \times 10^{-4} \exp(-1.43 \text{ eV} / kT) \quad (3.14)$$

$$m_{(110), (111)} = 1.1 \times 10^{-5} \exp(-1.43 \text{ eV} / kT) \quad (3.15)$$

図 3. 9 は、乾燥酸素雰囲気、1000℃、60 分の酸化後の電氣的に活性な B の濃度分布を注入エネルギーをパラメータにして示したものである。○、△、□印が実験値であり、実線が、これまでに述べた拡散係数、偏析係数を用いて計算した値である。図に示すように、注入エネルギーの低い方が B 濃度が低く、外方向拡散が顕著に起きていることがわかる。また、実験値は計算値によく一致しており、本研究で明らかにした拡散係数、偏析係数を用いることにより、酸化後の濃

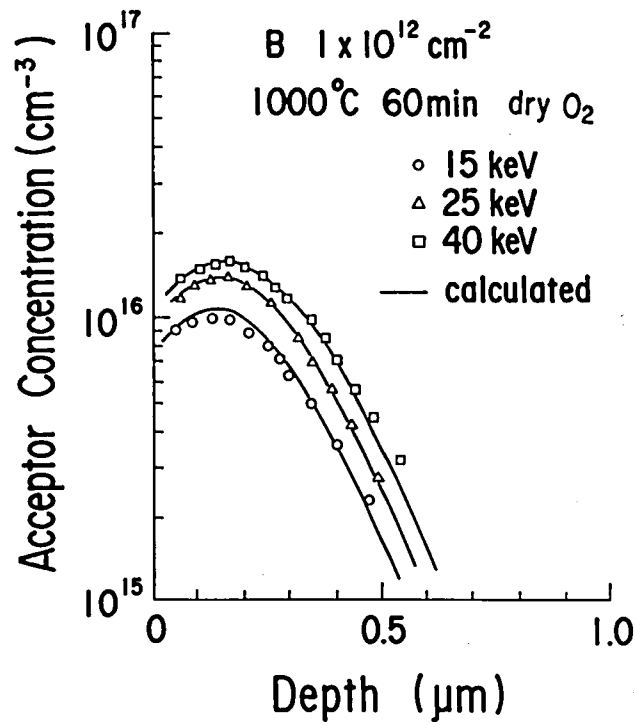


図 3. 9 乾燥酸素雰囲気、1000℃、60分の酸化後の電氣的に
活性化Bの濃度分布（注入エネルギーによる違い）

度分布を精度よく予測できる。図 3. 4 に示すように、酸化温度が高い場合には注入エネルギーが150keVと高くてもBが界面まで到達するので、偏析係数が分布形状に影響を与える。図 3. 4 の破線はここで求めた偏析係数を用いた計算値であるが、実験値との一致はよく、再分布形状を精度よく予測できることがわかる。

これまでの実験では、イオン注入後アニールを行わないで酸化等の熱処理を行ったが、イオン注入ダメージの影響の有無を調べるために、アニールの有無による拡散の違いを調べた。その結果、通常用いられる条件である、窒素雰囲気、900℃、30分のアニールを行っても、その後の熱処理による拡散（乾燥酸素雰囲気および窒素雰囲気）には差がないことがわかった。つまり、本章で行った 10^{12} cm^{-2} 程度の低濃度イオン注入の場合には、イオン注入によるダメージは拡散に影響を与えないことが明らかとなった。

3. 4 考察

3. 4. 1 酸化による増速拡散の機構

酸化性雰囲気中で拡散が増速されるOEDの機構として、S. M. Huにより次のような格子間Si原子モデルが提案されている⁽²³⁾。

酸化によりSi/SiO₂界面で格子間Si原子が発生する。一方、Si中のBは、原子空孔を介して拡散するvacancy機構と格子間Si原子を介して拡散するinterstitialcy機構の両方で拡散する。従って、酸化により格子間Si原子の濃度が増大するため、Bの拡散係数が増大する。また、界面で発生した過剰な格子間Si原子の一部は界面で捉えられるので、Si内部の格子間Siの濃度は界面の状態により異なる。このために、酸化性雰囲気での拡散係数には、面方位による違いが現れると考えられている。すなわち、拡散に異方性があるわけではなく、等方的な拡散係数の大きさがSi/SiO₂界面の面方位により異なると考えられる。

以上のモデルの妥当性を調べるために、表面の状態のみをイオン注入により変化させたときのSi内部のBの拡散を、次のような実験により調べた。(100)Siに、500ÅのSiO₂膜を通してArを60keV、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の条件でイオン注入した。この注入エネルギーでは、Si/SiO₂界面付近にAr濃度のピークがある⁽²²⁾。次に、Bを150keV、 $1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ の条件でイオン注入し、500ÅのSiO₂膜を除去した後、乾燥酸素雰囲気、1000℃、60分の酸化を行いMOSダイオードを形成した。ここで行ったArイオン注入はSi/SiO₂界面近傍に限られており、その影響はイオン注入したBが分布している深い領域にはないと考えられる。また、酸化後のSiO₂膜厚は、Arイオン注入を行わないものと同一であった。図3. 10に、パルスC-V法により測定した電氣的に活性なBの濃度分布測定結果を示す。図には、Arイオン注入を行っていない場合の結果も併せて示す。図に示すように、Arイオン注入を行うことにより、Si内部のBの拡散が抑制されていることがわかる。これは、Arイオン注入に伴うダメージにより、界面での過剰な格子間Si原子の捉えられ方が変化したためと考えられる。すなわち、Arイオン注入に伴い発生した界面付近での結晶欠陥が過剰な格子間Si原子のsinkとして働き、内部の格子間Si原

子の濃度が減少するためであると考えられる。以上の結果は、上述の格子間 S i 原子モデルが妥当であることを示している。

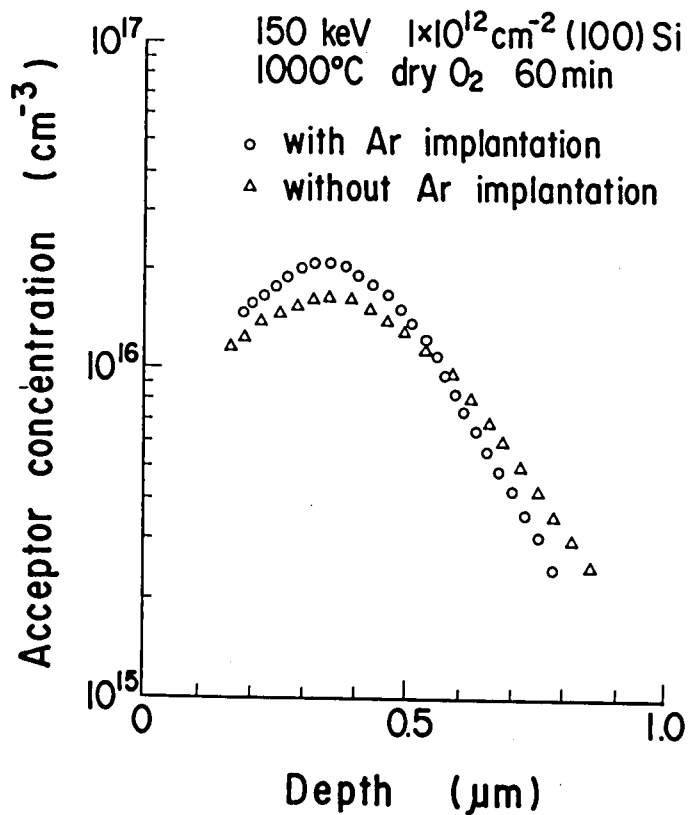


図 3. 1 0 A r イオン注入の O E D への効果

3. 4. 2 酸化による増速拡散の酸化時間依存性、酸化速度依存性

酸化性雰囲気での B の拡散係数の酸化時間依存性について考察する。増速因子 E を次式で定義する⁽⁶⁾。

$$E = (D_{\text{eff}} - D_i) / D_i \quad (3. 16)$$

ここで、 D_{eff} は実効的な拡散係数、 D_i は真性拡散係数である。 D_{eff} は瞬間的な拡散係数 $D(t)$ を用いて次式で表される。

$$D_{eff}(t) = \left(\int_0^t D(t_1) dt_1 \right) / t \quad (3.17)$$

酸化性雰囲気での拡散係数 $D(t)$ を、次式に示すように真性拡散係数と増速成分 $D^*(t)$ の和であるとする。

$$D(t) = D_i + D^*(t) \quad (3.18)$$

以上の式を用いると、増速因子 E は次のように表される。

$$E = \left(\int_0^t D^*(t_1) dt_1 \right) / (t D_i) \quad (3.19)$$

実験結果から求めた (100) Si に対する増速因子 E の酸化時間依存性を図 3.11 に示す。図から、 E は $t^{-0.1}$ の形で酸化時間とともに減少することがわかる。

次に、時間依存性因子 a を次式で定義する。

$$E = a t^{-0.1} \quad (a \text{ は温度の関数}) \quad (3.20)$$

乾燥酸素雰囲気での各面方位に対する a の温度依存性を図 3.12 に示す。図に示すように、 a の温度依存性は次式で表される。

$$a = 7.4 \times 10^{-4} \exp(1.0 \text{ eV} / kT) \quad [\text{sec}^{0.1}] \\ \text{for } (100) \quad (3.21)$$

$$a = 2.4 \times 10^{-4} \exp(1.0 \text{ eV} / kT) \quad [\text{sec}^{0.1}] \\ \text{for } (110), (111) \quad (3.22)$$

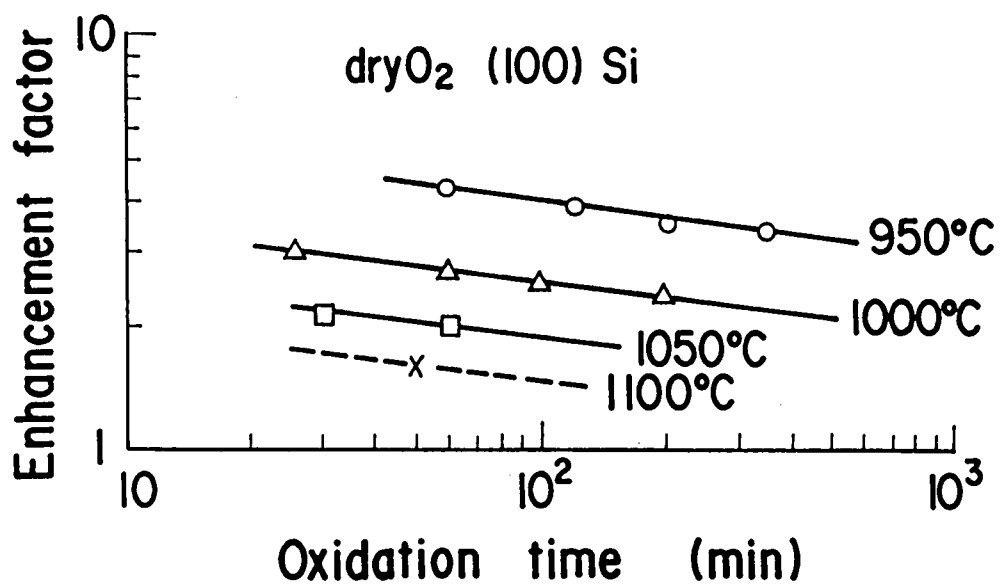


図 3. 1 1 増速因子の酸化時間依存性

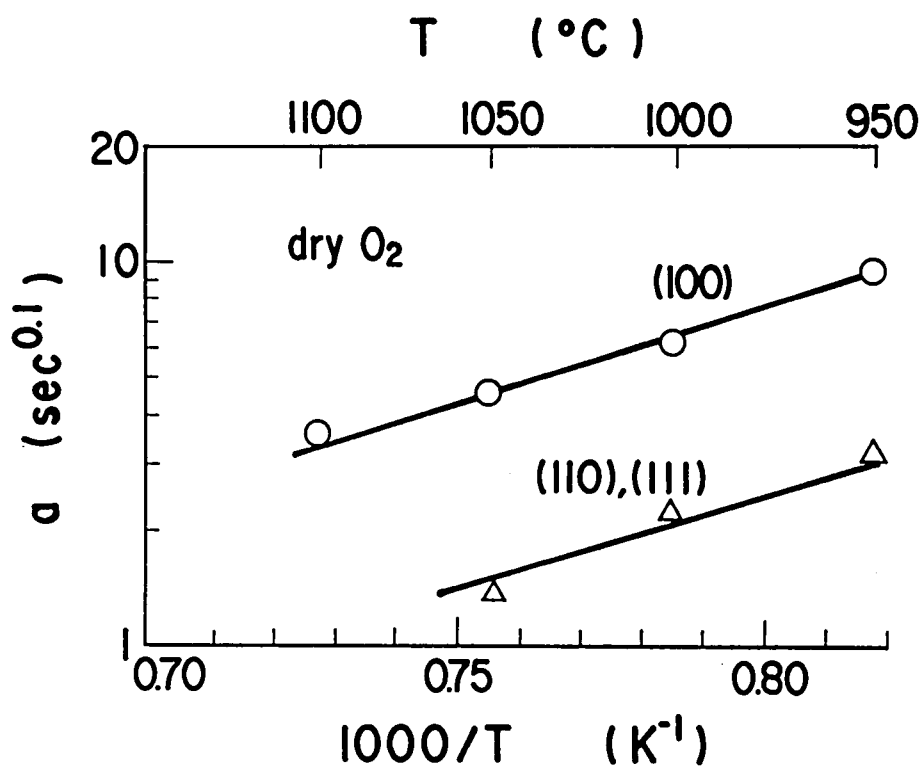


図 3. 1 2 時間依存性因子の酸化温度による違い

O E D が酸化時間とともに減少する理由は、酸化速度が酸化時間とともに減少するためであると考えられる。すなわち、O E D の原因である過剰な格子間 S i 原子の濃度が酸化速度に依存しているためであると考えられる。酸化時間依存性の実験結果から O E D の酸化速度依存性について考察する。温度が一定の条件では、拡散係数の増速成分 D^* が次式のように酸化速度 v_{ox} の n 乗に比例すると仮定する。

$$D^*(t) = F D_i v_{ox}^n \quad (F \text{ は温度の関数}) \quad (3.23)$$

ここで、比例係数 F を酸化速度依存性因子と呼ぶ。

$v_{ox} = dX_o / dt$ となるので、乾燥酸素雰囲気における酸化特性として

(3.12) 式で与えられる実験式を用いると、(3.12) 式と (3.23) 式より次式が得られる。

$$D^*(t) = F D_i (0.65 A_2)^n t^{-0.35n} \quad (3.24)$$

(3.19) 式と (3.24) 式より次式が成立する。

$$E = \{ (0.65 A_2)^n / (1 - 0.35n) \} F t^{-0.35n} \quad (3.25)$$

$$= F v_{ox}^n / (1 - 0.35n) \quad (3.26)$$

E の酸化時間依存性が酸化速度依存性に起因しているとする、(3.20) 式と (3.25)、(3.26) 式より次式が得られる。

$$n = 0.3 \quad (3.27)$$

$$F = 1.02 a A_2^{-0.3} \quad (3.28)$$

すなわち、拡散係数の増速成分 D^* および増速因子 E は酸化速度の 0.3 乗に比例することが明らかとなった。各面方位に対する F の温度依存性を図 3.13 に示す。 F の温度依存性は次のように表される。

$$F = 8.5 \times 10^{-3} \exp(1.31 \text{ eV} / kT) \quad [\text{cm}^{-0.3} \text{ sec}^{0.3}]$$

for (100) (3.29)

$$F = 2.6 \times 10^{-3} \exp(1.31 \text{ eV} / kT) \quad [\text{cm}^{-0.3} \text{ sec}^{0.3}]$$

for (110), (111) (3.30)

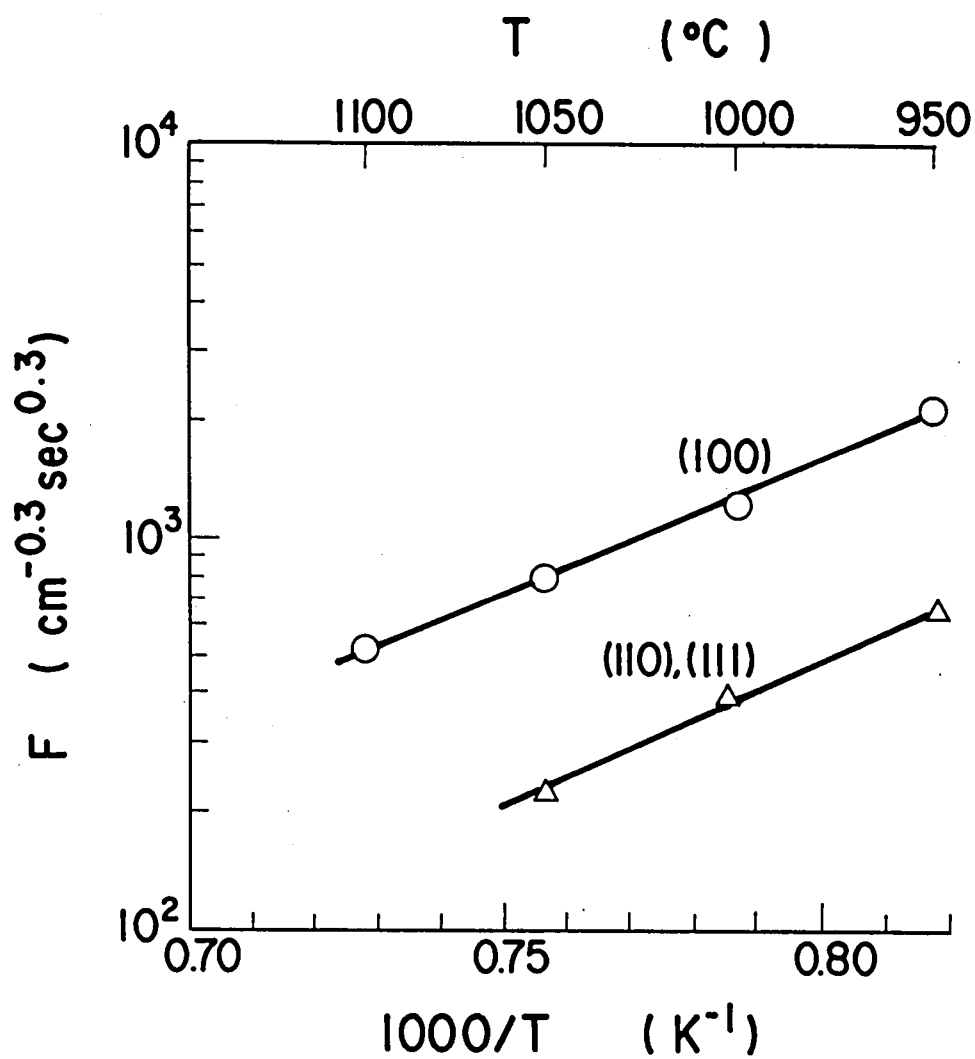


図 3. 1 3 酸化速度依存性因子の酸化温度による違い

OEDの大きさが温度が一定であれば酸化速度で決まることを立証するために、窒素で希釈した乾燥酸素雰囲気での増速拡散について調べた。ここでは、酸化速度が小さい実験条件もあるので、酸化により形成されたSiO₂膜は薄すぎて、そのままゲート酸化膜として用いることができない。そのため、あらかじめ500 ÅのSiO₂膜を形成しておき、Bイオン注入後SiO₂膜を付けたまま酸素と窒素の混合ガス雰囲気中で酸化を行い、MOSダイオードを製作した。図3. 14に、1000℃、60分の酸化後のD_{eff}の酸素分圧依存性を示す。D_{eff}は酸素分圧pの減少とともに減少することがわかる。この理由は、酸素分圧の低下とともに酸化速度が小さくなるためである。

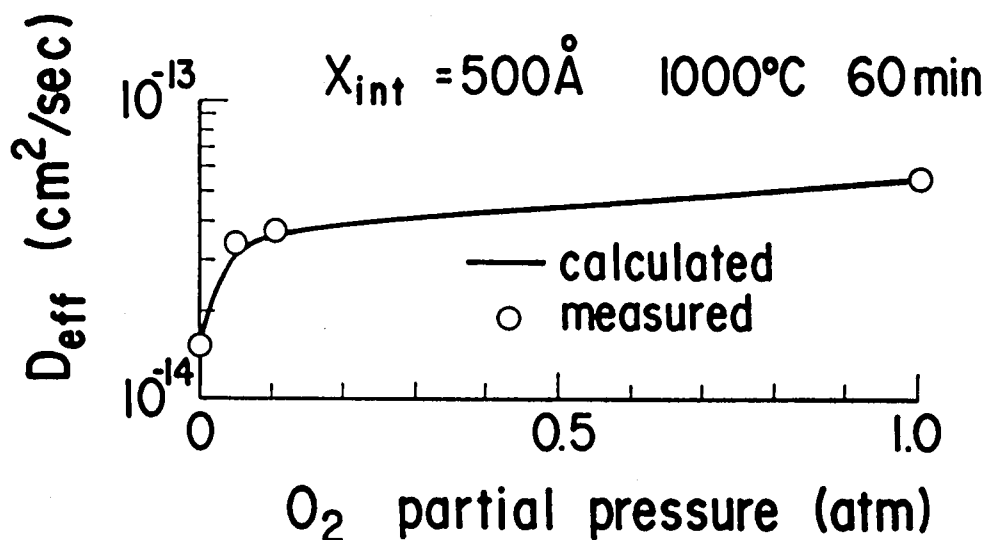


図3. 14 実効的な拡散係数の酸素分圧依存性

以下、定量的に、D_{eff}の酸素分圧依存性を考察する。酸素と窒素の混合ガス雰囲気での酸化特性は(3. 12)式を参照して次のように表される^{(24), (25)}。

$$X_o = A_2 (p t)^{0.65} \quad (3. 31)$$

ここで、 A_2 は1気圧の乾燥酸素雰囲気での酸化特性を表す定数であり、

(3. 12)式で与えられている。 p は酸素分圧である。

(3. 17)、(3. 18)、(3. 23)式から D_{eff} の酸素分圧依存性を導出する。本実験では初期 SiO_2 膜があるので、その効果を含めた扱いをする必要がある。初期 SiO_2 の膜厚を X_{int} とする。初期 SiO_2 膜があるときの酸化後の SiO_2 膜厚は、 X_{int} を形成するのに要する時間を t_{int} とすると、次式で表される。

$$X_o = A_2 p^{0.65} (t + t_{int})^{0.65} \quad (3. 32)$$

$$X_{int} = A_2 p^{0.65} t_{int}^{0.65} \quad (3. 33)$$

これらの式から

$$X_o = A_2 p^{0.65} \{ t + (X_{int} / A_2 p^{0.65})^{1/0.65} \}^{0.65} \quad (3. 34)$$

となる。

従って、酸化速度 v_{ox} は

$$v_{ox} = dX_o / dt$$

$$= 0.65 A_2 p^{0.65} \{ t + (X_{int} / A_2 p^{0.65})^{1/0.65} \}^{-0.35} \quad (3. 35)$$

となる。

(3. 17)、(3. 18)、(3. 23)、(3. 35)式から、膜厚 X_{int} の初期 SiO_2 膜がある場合の D_{eff} の酸素分圧依存性は次式のようにになる。

$$D_{eff}(t) = (D_i / t) \int_0^t \{ 1 + F(v_{ox}(t_1))^{0.3} \} dt_1 \quad (3. 36)$$

$$= D_i [1 + 0.98 F A_2^{0.3} p^{-0.7} \{ (p t + (X_{int}/A_2)^{1/0.65})^{0.9} - (X_{int}/A_2)^{1.38} \} / t] \quad (3.37)$$

$X_{int} = 500 \text{ \AA}$ 、熱処理条件、 1000°C 、60分に対する D_{eff} の酸素分圧依存性を(3.37)式により計算した結果を、図3.14に実線で示す。実験値と計算値はよく一致しており、(3.23)式に示すように、OEDが酸化速度の0.3乗に比例するというモデルが正しいことを示している。OEDの格子間Si原子モデルで考えると、(3.23)式は、温度が一定であれば、B拡散の担い手である過剰な格子間Siの濃度が v_{ox} の0.3乗に比例することを表す。このことは、Si/SiO₂界面で発生する格子間Si原子の濃度が $v_{ox}^{0.3}$ に比例することを示している可能性があるが、その機構については現在のところ明らかではなく、今後の検討課題である。

次に、OEDの酸化時間依存性に関して考察を追加する。

(3.20)式で導入した時間依存性因子 a は、実効的な(時間平均した)増速因子 E に関するものである。ここでは、瞬間的な拡散係数および増速因子の時間依存性について考えてみる。(3.24)式から

$$D^* = F D_i (0.65 A_2)^{0.3} t^{-0.1} \quad (3.38)$$

が成立するので、瞬間的な拡散係数の増速成分 D^* も $t^{-0.1}$ に比例することになる。また、瞬間的な拡散係数に対応する増速因子 E^* を次式で定義する。

$$E^* = (D - D_i) / D_i = D^* / D_i \quad (3.39)$$

(3.38)、(3.39)式から

$$E^* = F (0.65 A_2)^{0.3} t^{-0.1} \quad (3.40)$$

となる。

本実験で行った範囲では、時間依存性は $t^{-0.1}$ で表されることを明らかにしたが、

これが全ての t について成立すると考えると、 $t = 0$ で E 、 E^* 、 D^* 等が無限大になることになってしまう。これは実際には正しくなく、次のように考えられる。すなわち、時間依存性の要因は (3. 23) 式で表される酸化速度依存性である。 $t^{-0.1}$ になることは酸化特性の実験式と (3. 23) 式から導出されるが、(3. 12) 式で表される酸化特性は、 $t > \sim 20$ 分で得られた実験式であり、 $t = 0$ 付近では成立しない。つまり、 $t = 0$ 付近では $t^{-0.1}$ にはならない。 $t = 0$ 付近（酸化の初期）では酸化特性は線形である⁽²⁴⁾ので、酸化速度は定数となる。従って、(3. 23) 式から D^* 、 E^* 、 E は定数となり、 $t = 0$ においても無限大にはならない。

3. 4. 3 イオン種による違い

B と同様な方法で P の OED についても調べた。図 3. 15 に、窒素雰囲気および乾燥酸素雰囲気での P の拡散係数の温度依存性を示す。Si 基板の面方位は (100) である。P の場合も、乾燥酸素雰囲気での拡散係数の方が窒素雰囲気での拡散係数よりも大きく、OED が観測される。図 3. 16 に、増速因子 E の酸化時間依存性を示す。図には比較のために、B の結果も併せて示している。実線が P に対する結果であり、破線が B に対する結果である。図から、P の増速因子も B と同様に、酸化時間の増大とともに、わずかに減少することがわかる。また、P の増速因子は B の増速因子よりも小さく、OED の程度は、P の方が B よりも小さいことがわかる。これは、interstitialcy 機構で拡散する割合が、P の方が B よりも小さいことを示していると考えられる。

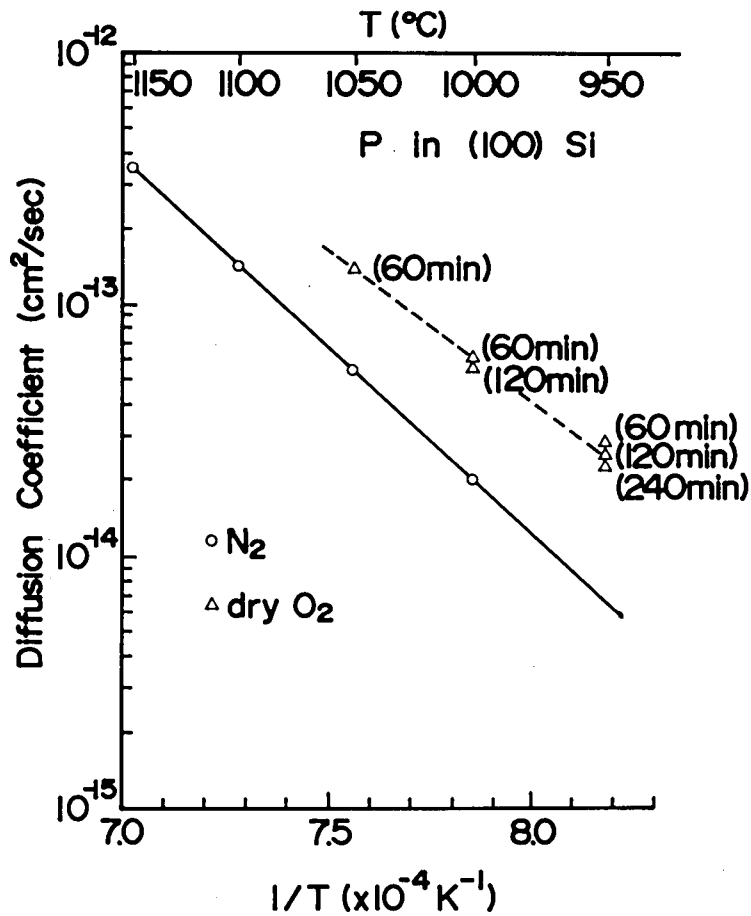


図 3. 1 5 P の拡散係数の温度依存性

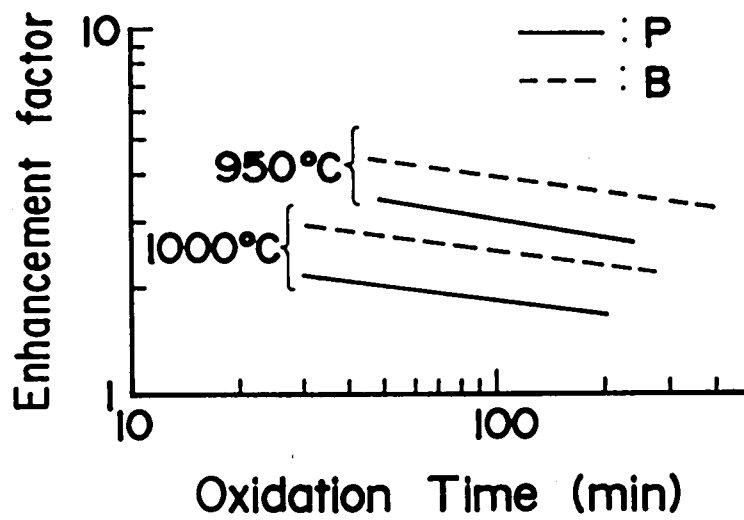


図 3. 1 6 増速因子の酸化時間依存性の比較 (B および P)

3. 5 結言

Si に低濃度 ($\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) イオン注入した B の、酸化性雰囲気での増速拡散および偏析について調べ、以下のことを明らかにした。

(1) 面方位 (100)、(110)、(111) の Si 基板について、乾燥酸素雰囲気での低濃度 B の OED 現象を、定量化、定式化した。酸化性雰囲気での実効的な拡散係数は酸化時間の増大とともに減少する。

増速因子 $E [= (D_{\text{eff}} - D_i) / D_i]$ および、瞬間的な拡散係数の増速成分 D^* は、酸化時間 t の増大とともに $t^{-0.1}$ の形で減少する。この酸化時間依存性は、OED の大きさが酸化速度 v_{ox} に依存することに基づいて起きる。OED の酸化速度依存性は、 $D^* \propto v_{\text{ox}}^{0.3}$ で表される。また、酸素/窒素混合雰囲気での OED も、この酸化速度の違いにより定量的に説明できることを実験的に示した。

(2) 表面付近に Ar イオン注入を行うと OED が抑制されることを実験的に示した。これは、OED の原因である過剰な格子間 Si が Ar イオン注入により導入された結晶欠陥に捉えられ、その濃度が減少するためであると考えられる。

(3) Si / SiO₂ 界面での B の偏析係数は次の式で表される。

$$m = m_0 \exp(-E_a / kT)$$

ここで、

$$m_0 = 7.6 \times 10^4 \quad (100)$$

$$m_0 = 1.1 \times 10^5 \quad (110), (111)$$

$$E_a = 1.43 \text{ eV} \quad (100), (110), (111)$$

である。

(4) 以上の結果を用いることにより、Si に低濃度イオン注入した B の乾燥酸素雰囲気での再分布は精度よく予測できる。

参 考 文 献

- (1) M. Miyake and H. Harada, J. Electrochem. Soc., 129, 1097(1982)
- (2) 三宅、原田, 第10回理研シンポジウム「イオン注入とサブミクロン加工」
予稿集, p. 87, 1979
- (3) 三宅、原田, 第11回理研シンポジウム「イオン注入とサブミクロン加工」
予稿集, p. 87, 1980
- (4) A. D. Kurtz and R. Yee, J. Appl. Phys., 31, 303(1960)
- (5) E. C. Douglas and A. G. F. Dingwall, IEEE Trans. Electron Devices,
ED-21, 324(1974)
- (6) D. A. Antoniadis, A. G. Gonzalez, and R. W. Dutton, J. Electrochem.
Soc., 125, 813(1978)
- (7) K. Taniguchi, K. Kurosawa, and M. Kashiwagi, J. Electrochem. Soc.,
127, 2243(1980)
- (8) W. G. Allen, Solid-State Electron., 16, 709(1973)
- (9) W. G. Allen and K. V. Anand, Solid-State Electron., 14, 397(1971)
- (10) J. W. Colby and L. E. Katz, J. Electrochem. Soc., 123, 409(1976)
- (11) G. Masetti, S. Solni, and G. Soncini, Solid-State Electron., 19,
546(1976)
- (12) J. L. Prince and F. N. Schwettnann, J. Electrochem. Soc., 121,
705(1974)
- (13) S. P. Murarka, Phys. Rev. B, 12, 2502(1975)
- (14) A. M. Lin, D. A. Antoniadis, and R. W. Dutton, J. Electrochem.
Soc., 128, 1131(1981)
- (15) W. van Gelder and E. H. Nicollian, J. Electrochem. Soc., 118,
138(1971)
- (16) J. Verjans and R. J. van Overstranten, Solid-State Electron., 18,
911(1975)
- (17) G. Baccarani and M. Rudan, Solid-State Electron., 23, 65(1980)

- (18) D. P. Kennedy and R. R. O' Brien, IBM J. Res. Dev., 13, 212(1969)
- (19) K. Ziegler, E. Klausmann, and S. Kar, Solid-State Electron., 18,
189(1975)
- (20) H. Lee, J. E. Sansbury, R. W. Dutton, and J. L. Moll, IEEE J.
Solid State Circuits, SC-13, 465(1978)
- (21) M. M. Atalla and E. Tannenbaum, Bell Syst. Tech. J., 39, 933(1960)
- (22) J. F. Gibbons, W. S. Johnson, and S. W. Mylroie , "Projected Range
Statistics," 2nd ed. (Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg,
Pennsylvania, 1975)
- (23) S. M. Hu, J. Appl. Phys., 45, 1567(1974)
- (24) B. E. Deal and A. S. Grove, J. Appl. Phys., 36, 3770(1965)
- (25) D. W. Hess and B. E. Deal, J. Electrochem. Soc., 122, 579(1975)

第4章 高濃度領域でのイオン注入したBの酸化による増速拡散^{(1),(2)}

4. 1 序言

第3章で、低濃度イオン注入したBの酸化による増速拡散(OED)について、その酸化時間依存性、酸化速度依存性を定式化し、酸化による再分布の正確な予測を可能にしたが、そこで扱ったのは低濃度領域であった。「低濃度領域」を定量的に表現すると、真性領域、すなわち、熱処理温度で真性状態である場合である。拡散現象はフェルミレベルの位置に影響される。これは、拡散の担い手である点欠陥の濃度が、フェルミレベルの位置により変わる⁽³⁾⁻⁽⁵⁾ためである。つまり、概略、その熱処理温度での真性キャリア濃度より不純物濃度が小さければ、「低濃度領域」の拡散係数で記述できる。これに対して、「高濃度領域」つまり不純物濃度が真性キャリア濃度より大きくて真性状態ではない場合には、拡散係数は真性状態のものとは異なる。真性(intrinsic)状態ではない状態をextrinsic状態と呼ぶ。extrinsic状態でのBの拡散係数は、非酸化性雰囲気に対しては詳しく調べられており、その濃度依存性は明らかにされている⁽³⁾。しかし、extrinsic状態でのOEDの振舞いは、熱拡散で導入したBについて一部調べられている⁽⁶⁾ものの、イオン注入したBについてはほとんど調べられていない。

本章は、extrinsic状態でのBの、酸化性雰囲気での拡散を調べた結果を述べるものであり、高濃度にBをドーピングしたSi、および高濃度にPをドーピングしたSi基板中でのイオン注入したBの拡散をSIMSによるB濃度分布測定により調べた。Bの拡散係数のB濃度依存性あるいはP濃度依存性を求めるために、isoconcentration法⁽¹⁸⁾を用いた。特に、高濃度B中でのBの拡散を調べるために、同位体を用いたisoconcentration法について検討した。これらの結果から、OEDの大きさがフェルミレベルの位置により変わることを定量的に明らかにし、高濃度領域でのOEDの機構について考察する。また、イオン注入ダメージとOEDの関係についても考察し、 10^{15} cm^{-2} 程度の注入量でイオン注入したBは、 900°C 、30分程度のアニール後でも、残留欠陥がOEDに影響を与えていることを示す。

4. 2 高 B 濃度領域でのイオン注入した B の酸化による増速拡散

4. 2. 1 実験方法

(1) 同位体を用いた isoconcentration 法

本章では拡散係数の濃度依存性を調べるために、isoconcentration法を用いた。これは、図 4. 1 に示すように、深さ方向に一定の ^{11}B （あるいは ^{10}B ）濃度を持った Si 基板に、その ^{11}B （あるいは ^{10}B ）濃度よりも 1 桁程度以上低い濃度の ^{10}B （あるいは ^{11}B ）を、tracer としてイオン注入し、その ^{10}B （あるいは ^{11}B ）の再分布を調べることにより、拡散係数の濃度依存性を求めるものである。このようにすることにより、tracer である ^{10}B （あるいは ^{11}B ）は、深さ方向に一定の拡散係数を持つので、その再分布は解析式で表現できる。従って、その解析式で与えられる分布と実測値が最もよく合うように拡散係数を決めることができる。そして、base になる ^{11}B （あるいは ^{10}B ）濃度を変えて実験を行うことにより、B の拡散係数の濃度依存性を求めることができる。

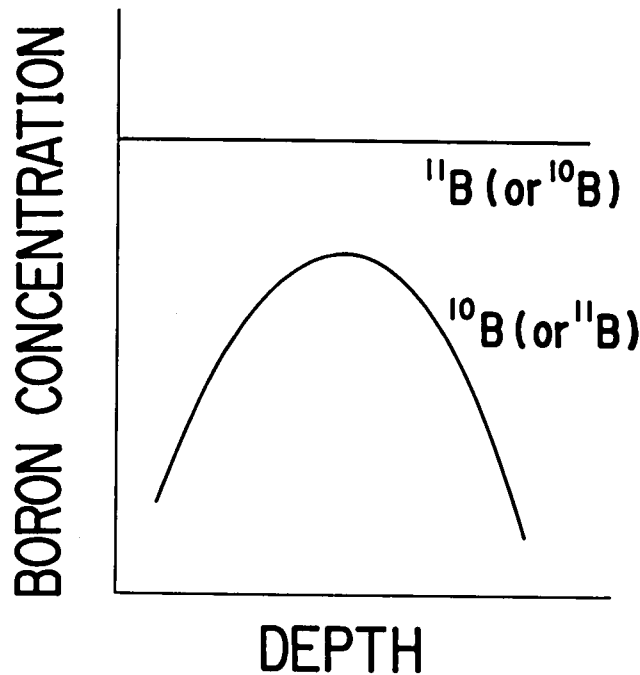


図 4. 1 isoconcentration 法

本研究では、tracerとして ^{10}B 、 ^{11}B のどちらを用いるのがよいかを、まず検討した。次節で結果を述べるが、SIMSの感度等から、 ^{10}B をtracerとして用いるのが有利であることがわかったので、一定濃度の ^{11}B を持つ基板に ^{10}B をイオン注入し、 ^{10}B の再分布を調べた。また、種々の ^{11}B 濃度を持つ基板の形成も ^{11}B イオン注入により行った。

(2) 試料形成

用いたSi基板は、CZ、N型、面方位(100)、比抵抗が $10 \sim 15 \Omega \text{cm}$ のものである。基板を硫酸、過酸化水素水の混合液で洗浄後、 ^{11}B をイオン注入した。イオン注入は、チャネリングを避けるために、 8° off 、 30° rot. (ランダム方向)で行った。注入エネルギーは 50 keV とし、注入量は $2 \times 10^{15} \sim 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ とした。イオン注入後、硫酸、過酸化水素水の混合液で洗浄を行い、窒素雰囲気、 1150°C 、4時間の熱処理を行うことにより、イオン注入した ^{11}B を深くまで拡散(ドライブイン)させた。 ^{11}B の分布測定結果については次節で述べるが、深さ $1 \mu\text{m}$ 程度まで平坦な分布を得ることができた。また、表面濃度としては、 $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲の基板を形成することができた。このようにして形成した基板に ^{10}B を、 8° off 、 30° rot. (ランダム方向)でイオン注入した。 ^{10}B の注入エネルギーは 150 keV とし、注入量は $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ とした。イオン注入後、硫酸、過酸化水素水の混合液で洗浄を行い、イオン注入のダメージを除くために、窒素雰囲気、 900°C 、30分のプリアニールを行った。実験結果の項で述べるが、プリアニールを行わないと、イオン注入ダメージの影響で異常な拡散が起きる。そのため、プリアニールにより、その影響を除いた後の拡散を調べた。プリアニール後、窒素雰囲気あるいは乾燥酸素雰囲気で熱処理を行った。熱処理条件は、 950°C 、120分あるいは 1000°C 、30分とした。熱処理後、乾燥酸素雰囲気で熱処理を行ったものについては、緩衝フッ酸液で、試料表面に形成された SiO_2 膜を除去し、SIMS測定用の試料とした。

(3) SIMSによるB濃度分布測定

SIMS分析装置は、CAMECA社製IMS-3F型を用いた。1次イオン

としては、10.5 keVの O_2^+ ビームを用い、試料面の250 μm 角の領域をスキャンし、その中の150 $\mu m \phi$ の領域から放出される2次イオン($^{10}B^+$ あるいは $^{11}B^+$)の強度を計測した。また、同時に放出される2次イオン($^{29}Si_2^+$)の強度を計測し、リファレンスとした。

SIMSで測定される結果は、スパッタ時間に対する2次イオンの強度であるが、これを深さ方向のB濃度分布に変換するには次のようにした。深さ方向は、測定した分布のピーク深さがLSS理論で与えられる R_p に一致すると仮定して、スパッタ時間を深さに変換した。また、乾燥酸素雰囲気中で熱処理を行ったものについては、 SiO_2 膜の成長による Si/SiO_2 界面の移動によりピーク深さが若干浅くなることを考慮して深さに変換した。ただし、高温、長時間の熱処理により拡散が顕著に起き、ピークが見えなくなったものについては、スパッタにより形成されたクレータの深さを触針式段差計で測定することにより、深さ方向の尺度を求めた。クレータの深さから求めた深さ方向の尺度と、ピーク深さから求めた深さ方向の尺度は、 $\pm 5\%$ 以内で一致することを確認した。

一方、Bの2次イオン強度は、次のようにしてB濃度に変換した。すなわち、B濃度の深さ方向に対する積分値は注入量に一致すると考えられるので、 $^{10}B^+$ 強度/ $^{29}Si_2^+$ 強度（あるいは $^{11}B^+$ 強度/ $^{29}Si_2^+$ 強度）の値を深さ方向に積分したものが注入量に一致するようにスケールを合わせ、 $^{10}B^+$ 強度/ $^{29}Si_2^+$ 強度（あるいは $^{11}B^+$ 強度/ $^{29}Si_2^+$ 強度）の値を ^{10}B 濃度（あるいは ^{11}B 濃度）に対応させた。乾燥酸素雰囲気のような酸化性雰囲気では、第3章で述べたように、Bの外方向拡散が起こり、Bの総量は注入量に一致しなくなる場合がある。しかし、本章で用いたイオン注入条件では、イオン注入したBは表面から深い所に分布し、しかも拡散がそれほど起きない熱処理条件なので、界面まではイオン注入したBはほとんど到達せず、外方向拡散は起きないとしてよい。従って、乾燥酸素雰囲気においても、Bの総量が注入量に一致するようにB濃度を求めることができる。以上のような方法で、SIMSの測定データからBの深さ方向の濃度分布を求めた。

4. 2. 2 実験結果

(1) プリアニールの効果

最初に、注入量が $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の場合について、窒素雰囲気および乾燥酸素雰囲気における熱処理後の再分布を調べた。そして、その再分布形状から求める拡散係数を、第3章で求めた 10^{12} cm^{-2} 程度の低濃度領域での拡散係数と比較し、注入量が大きくなると、イオン注入ダメージに伴う熱処理初期の増速拡散現象を考慮する必要があることを述べる。

図4. 2は、 150 keV 、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の条件でイオン注入したときの濃度分布測定結果を示すもので、破線は注入直後のもの、実線は窒素雰囲気、 900°C 、30分の熱処理後の分布である。注入直後の分布から飛程の標準偏差 ΔR_p を求めると、 $\Delta R_p = 850 \text{ \AA}$ となり、LSS理論による値⁽⁸⁾によく一致し

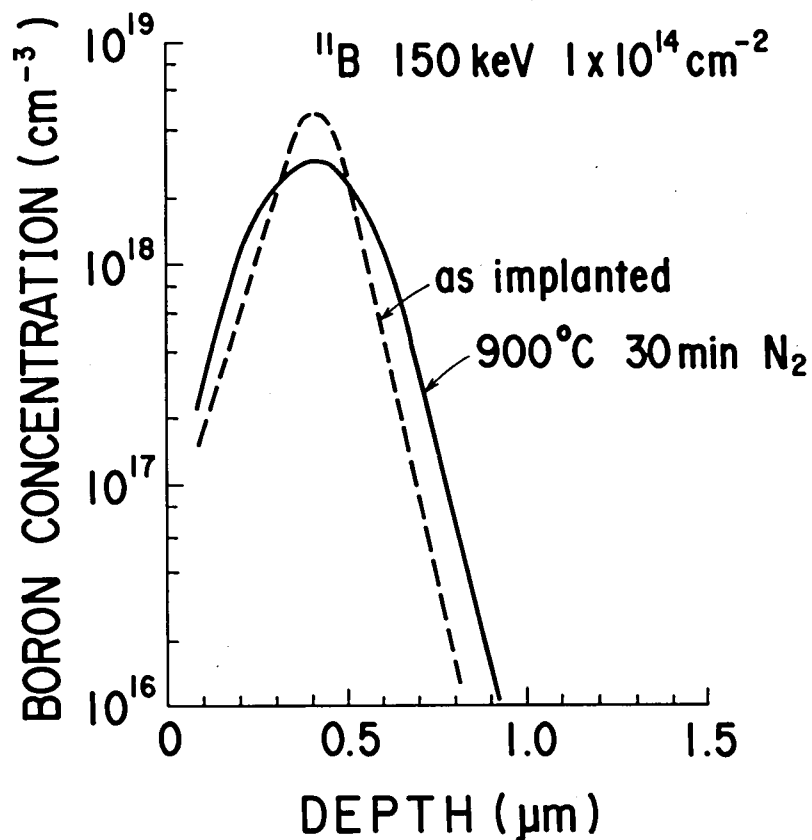
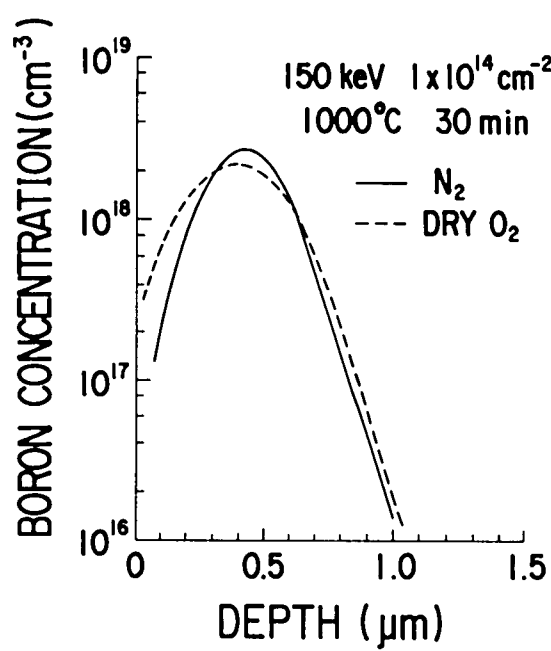
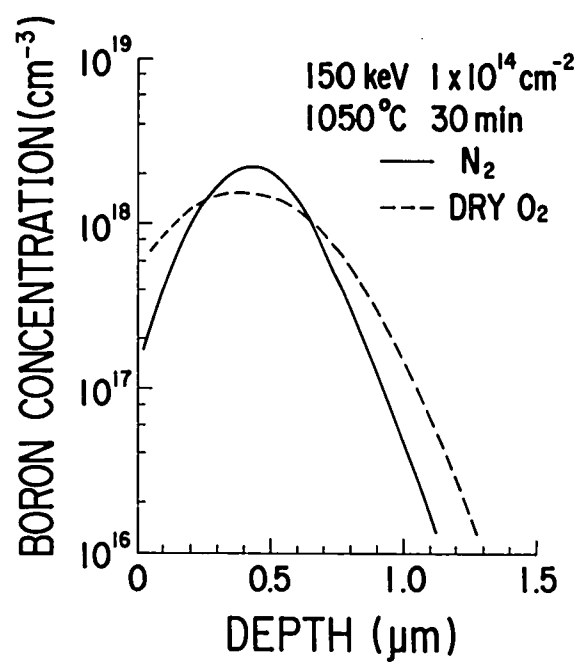


図4. 2 SIMSによるB濃度分布 (900°C)



(a) 1000°C、30分



(b) 1050°C、30分

図 4. 3 SIMS による B 濃度分布

ている。パルスC-V法による濃度分布測定の結果では、 $1.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 以下の低濃度イオン注入の場合、 900°C 、30分の熱処理では 150 keV でイオン注入したBの分布形状は変化しないことがわかっている。これに対して、 $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の注入量では、同じ熱処理条件で、拡散のために分布が広がっていることがわかる。図4.3(a)は、 1000°C 、30分の熱処理後の濃度分布測定結果、図4.3(b)は、 1050°C 、30分の熱処理後の濃度分布測定結果である。実線は窒素雰囲気、破線は乾燥酸素雰囲気での結果である。この図から、乾燥酸素雰囲気の方が窒素雰囲気よりも分布形状が広がっており、酸化による増速拡散(OED)が起きていることがわかる。このような30分の熱処理の結果から、第3章で述べた方法(第3章の(3.1)式)を用いて拡散係数を評価した。そのようにして求めた拡散係数(見かけの拡散係数)の温度依存性を図4.4に示す。図中、破線で示しているのは、第3章で求めた、低濃度($\sim 1.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$)かつ非酸化性雰囲気での拡散係数 D_i である。この図から次のことがわかる。

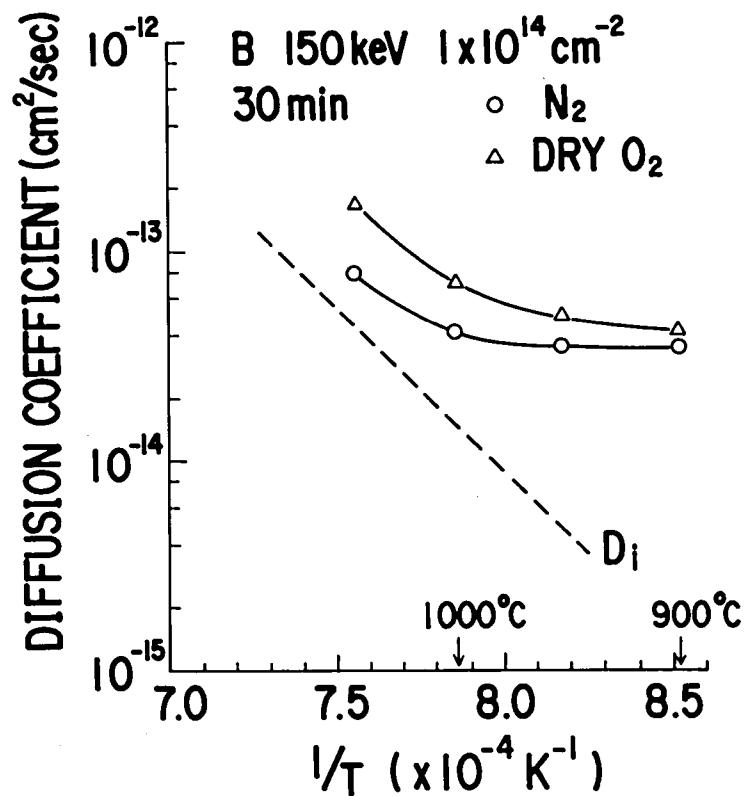


図4.4 見かけの拡散係数の温度依存性

- (a) 今回の実験で得られたデータはアレニウス型の温度依存性を示さない。
- (b) 窒素雰囲気での拡散係数を D_i と比べると、今回の実験データの方が大きい。特に、温度が低いほどその比が大きい。
- (c) 乾燥酸素雰囲気での拡散係数の方が窒素雰囲気での拡散係数よりも大きく、OEDが観測される。

以下、上記 (a)、(b) の原因について考える。温度 T での真性キャリア濃度 n_i は次式で与えられる⁽⁷⁾。

$$n_i^2 = 1.5 \times 10^{33} T^3 \exp(-E_a / kT) \quad [\text{cm}^{-6}] \quad (4.1)$$

$$E_a = 1.21 - 7.1 \times 10^{-10} n_i^{1/2} T^{-1/2} \quad [\text{eV}]$$

これらを用いて、各温度に対して計算した n_i の値を表 4.1 に示す。ここに示すように、 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ の注入量でイオン注入した場合は、 B 濃度は熱処理温

表 4.1 各温度での真性キャリア濃度 n_i

Temperature (°C)	n_i (cm^{-3})
900	4.9×10^{18}
950	6.7×10^{18}
1000	9.1×10^{18}
1050	1.2×10^{19}
1100	1.6×10^{19}

度での真性キャリア濃度より大きくはならないので、フェルミレベルの移動に伴う拡散係数の変化はないはずである。すなわち、図4. 4に示す拡散係数の増大は、拡散係数のB濃度依存性⁽³⁾に起因するものではない。この原因を明らかにするために、熱処理時間を変えた実験を行った。図4. 5は、窒素雰囲気、900℃、30分および120分の熱処理後の濃度分布測定結果である。図に示すように、熱処理時間が30分と120分とで分布形状に差異はなく、少なくとも30分の熱処理後は分布形状が変化しなくなることがわかる。このことから、図4. 2および図4. 5に示す分布の拡がり、は、熱処理の初期の段階で、イオン注入によるダメージのために増速拡散が起きたためであると考えられる。そして、900℃、30分の熱処理で、ダメージに基づく増速拡散は消え、その後は通常の拡散係数 D_1 で記述される拡散現象が支配的となるため、分布形状は変化しなくなると考えられる。このイオン注入ダメージに基づく増速拡散については、第5章で詳しく述べる。

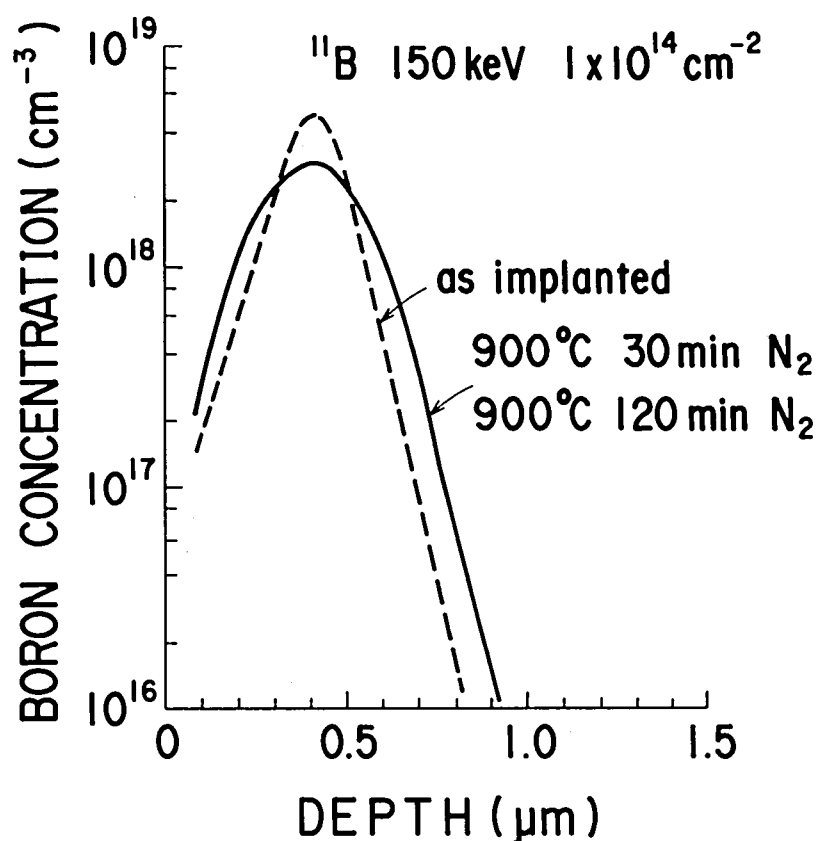


図4. 5 900℃の熱処理後のB濃度分布

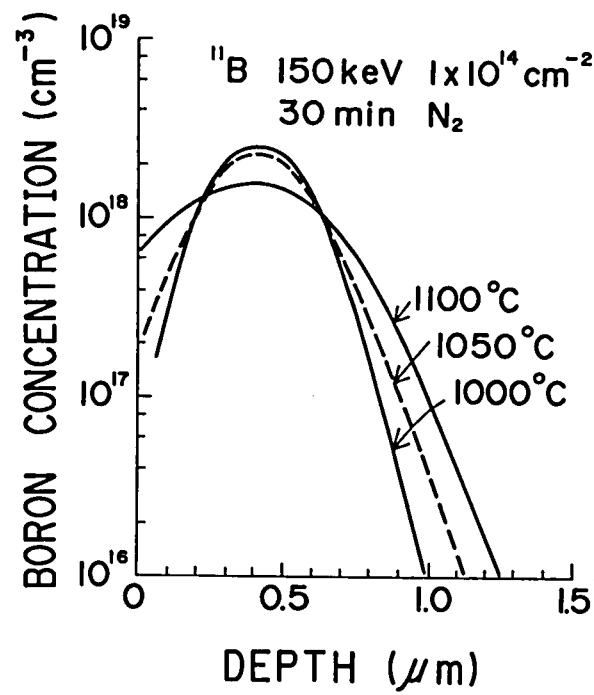


図 4. 6 プリアニール後窒素雰囲気での熱処理を行った後の B 濃度分布

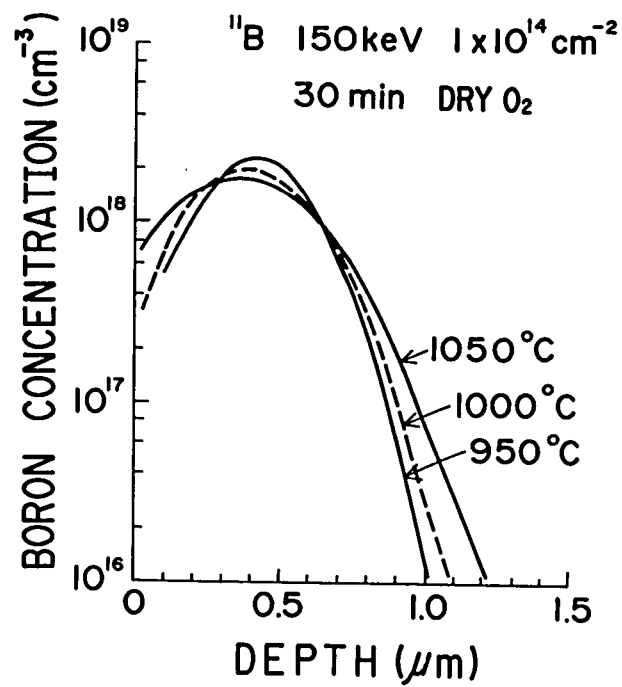


図 4. 7 プリアニール後乾燥酸素雰囲気での酸化後の B 濃度分布

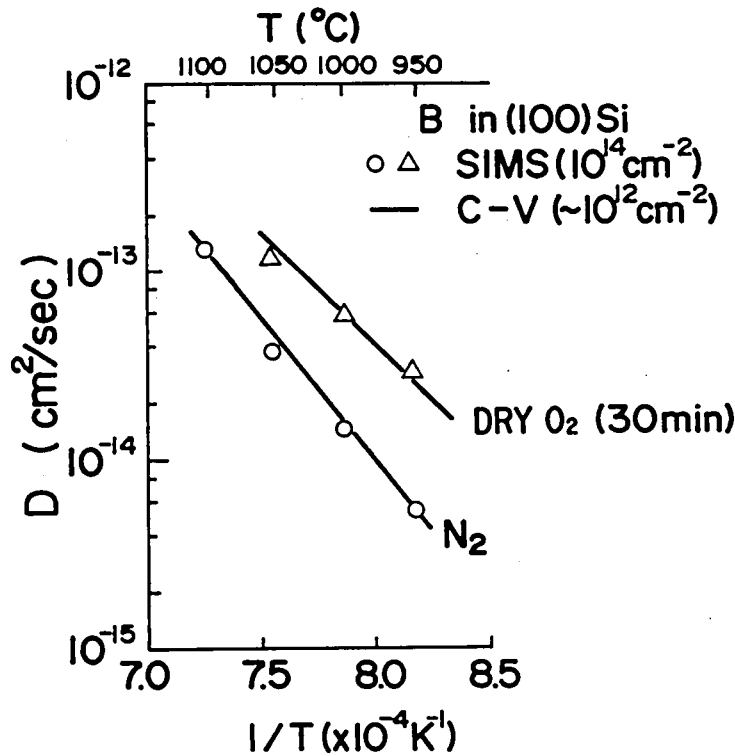


図4. 8 拡散係数の温度依存性 ($\sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)

以上述べたように、 900°C 、30分の熱処理で増速拡散現象は消えるので、以後の実験では、イオン注入後、窒素雰囲気中で 900°C 、30分のアニール（プリアニール）をまず行い、その後種々の条件で熱処理を行い拡散を調べた。図4. 6は、プリアニール後、窒素雰囲気中で種々の温度で30分の熱処理を行った後の濃度分布測定結果である。また、図4. 7に、プリアニール後、乾燥酸素雰囲気中で30分の熱処理を行った後の濃度分布を示す。これらの結果から、第3章の(3. 1)式を用いて拡散係数を求めた。ただし、今回はプリアニール後の分布を初期分布と考えて拡散係数を求めた。すなわち、初期分布の標準偏差として、プリアニール後の分布形状の標準偏差 $\Delta R_p'$ を用いた。図4. 2から、 $\Delta R_p'$ (150 keV 、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) $= 1400 \text{ \AA}$ という値が求まる。このようにして求めた拡散係数の温度依存性を図4. 8に示す。図中の実線は、第3章で求めた低濃度領域 ($\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) での拡散係数である。ここに示すように、今回の結果は、窒素雰囲気、乾燥酸素雰囲気とも第3章の結果とよく一致してい

る。すなわち、 $1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の注入量では、イオン注入ダメージによる増速拡散の影響をプリアニールにより除けば、その後の拡散は、第3章で述べた真性領域における通常の拡散係数で記述できることがわかった。

以後のextrinsic状態での拡散を調べる実験においても、イオン注入後まず、プリアニールを行い、その後の熱処理による拡散を調べた。

(2) tracerの決定

ここでは、isoconcentration法を用いる場合に、tracerとして ^{10}B と ^{11}B のどちらがよいかを検討した結果を述べる。base部として ^{11}B を用い、その中の ^{10}B を測定した場合と、base部として ^{10}B を用い、その中の ^{11}B を測定した場合とで、検出される2次イオン強度を比較した。

^{10}B をtracerとする場合の基板は、 ^{11}B を 50 keV 、 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ でイオン注入し、窒素雰囲気、 1150°C 、4時間の熱処理を行うことにより形成した。 ^{11}B をtracerとする場合の基板は、 ^{10}B を同様な条件でイオン注入し、同様な条件で熱処理を行うことにより形成した。このようにして形成した基板のbase部の濃度は、いずれも $2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。これらの基板に、tracerとして ^{10}B あるいは ^{11}B を 150 keV 、 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ でイオン注入し、窒素雰囲気、 900°C 、30分のプリアニール後、窒素雰囲気、 1000°C 、30分の熱処理を行った。熱処理後、これらの試料のSIMS測定を行った。図4.9に、tracerとして ^{10}B を用いた場合の質量数10の2次イオン強度と、tracerとして ^{11}B を用いた場合の質量数11の2次イオン強度のスパッタ時間に対する変化を示す。この図から、濃度が高い領域では両者の間に差異は見られないが、濃度が低い領域すなわちスパッタ時間の大きい領域では、質量数11の2次イオン強度の方が質量数10の2次イオン強度よりも1桁程度大きいことがわかる。この低濃度領域に相当する部分は、backgroundであると考えられ、 ^{10}B の中の質量数11を測定する方が ^{11}B の中の質量数10を測定するよりも、backgroundが1桁程度高いことがわかる。図4.10に ^{10}B をイオン注入していない基板

(intrinsic基板)に、 ^{11}B を 150 keV 、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の条件でイオン注入し、 900°C 、30分のプリアニール後、乾燥酸窒素雰囲気、 1000°C 、30分の熱処理を行った後のSIMSによる質量数11の2次イオン強度のスパッタ

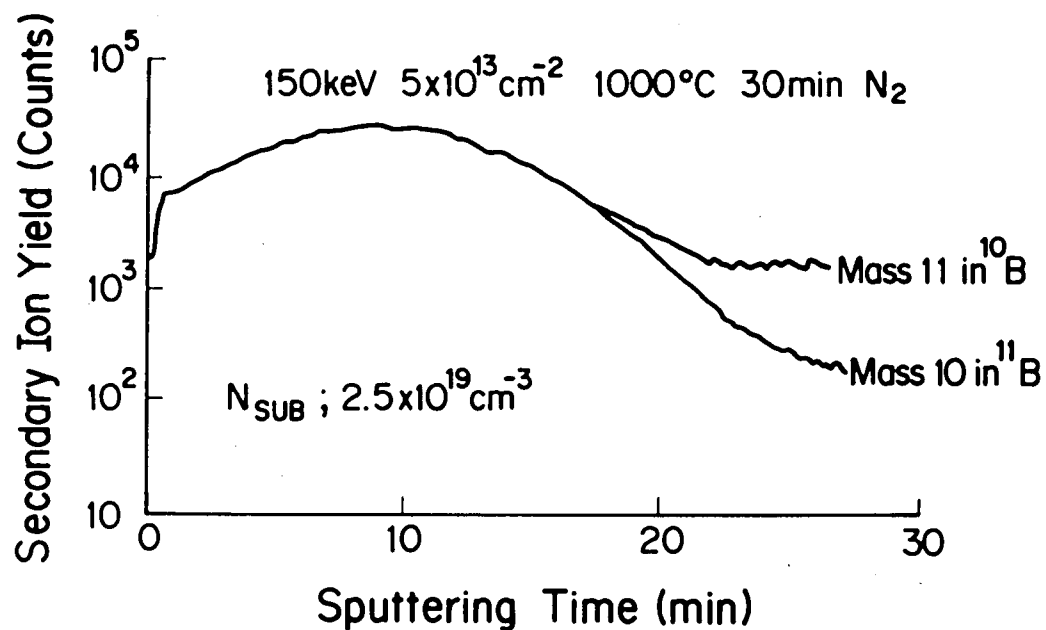


図 4. 9 各tracerに対する2次イオン強度のスパッタ時間に対する変化

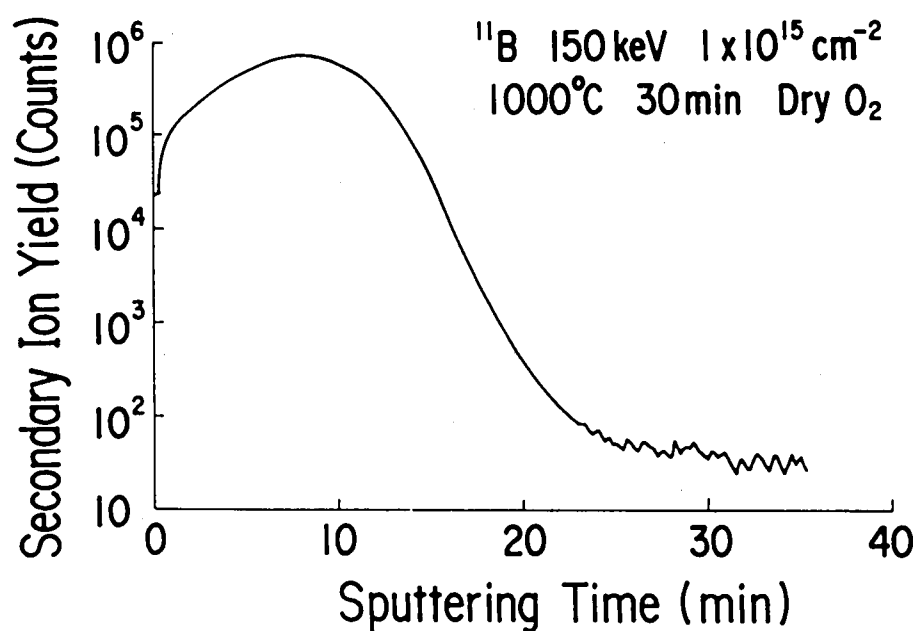


図 4. 1.0 ^{11}B 2次イオン強度のスパッタ時間に対する変化

時間に対する変化を示す。この図から、 ^{10}B を導入していない基板中の ^{11}B は 30 counts (B 濃度に換算して $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度)程度まで測定できていることがわかる。これに対して、図 4. 9 に示すように、 $2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の ^{10}B が存在する基板中の ^{11}B の background は 2×10^3 counts 程度であり、 ^{10}B がない場合の値に比べると非常に高くなっている。また、base 部の ^{10}B 濃度を高くすると、それに従って質量数 11 の background も高くなることがわかった。これは、 ^{10}B の中の質量数 11 としては、 $^{11}\text{B}^+$ の他に $(^{10}\text{B}^1\text{H})^+$ が観測されているためであると考えられる。一方、 ^{11}B の中の質量数 10 の background は、 ^{11}B の濃度に依存しないことがわかった。 ^{11}B の中の質量数 10 の background に影響を与える可能性があるものとして、 $^{30}\text{Si}^{3+}$ 、 $(^{28}\text{Si}^1\text{H}_2)^{3+}$ 、

$(^{29}\text{Si}^1\text{H})^{3+}$ 等が考えられるが、図 4. 9 の結果から、これらの強度は十分小さく、 ^{10}B の分布は低濃度 ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$)まで測定できることがわかった。

また、base となる ^{11}B は注入量を高くする必要があるが、イオン注入時のビーム電流としては ^{11}B の方が ^{10}B よりも4倍程度多くとれるので、 ^{11}B の方が高濃度にイオン注入しやすい。従って、 ^{11}B をbaseとして用い、 ^{10}B をtracerとして用いる方が、イオン注入の立場から考えても有利である。

以上の結果から、以下の実験では、 ^{11}B をbaseとして、 ^{10}B をtracerとして用いた。

(3) base部の形成

図 4. 11 に、 ^{11}B を 50 keV 、 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ でイオン注入し、窒素雰囲気、 1150°C 、4時間の熱処理を行った試料の ^{11}B の深さ方向の濃度分布測定結果を示す。この図から、イオン注入した ^{11}B は、高温、長時間の熱処理により深くまで拡散していることがわかる。表面濃度は $1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であり、深さ $3 \mu\text{m}$ で表面濃度より1桁低くなる。また、表面から $1 \mu\text{m}$ 程度まではほぼ平坦と見なせる分布である。このような基板に、tracerとして ^{10}B を 150 keV 、 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の条件でイオン注入するが、このときの R_p は 4200 \AA であるので、イオン注入した ^{10}B は深さ方向にわたって一定濃度の ^{11}B の中にあり、isoconcentration法が適用できる。

図 4. 12 に、このようにして形成した基板の表面の ^{11}B 濃度の注入量依存性

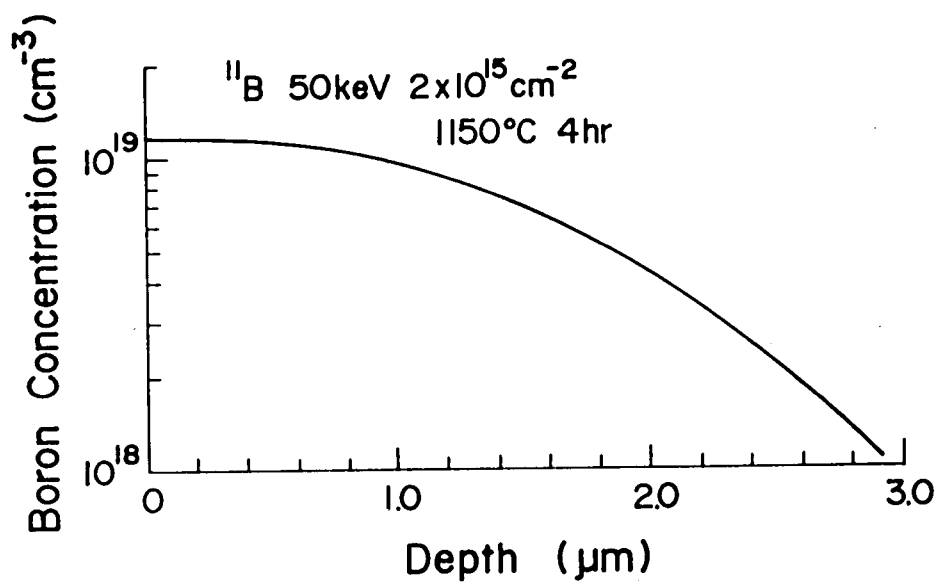


図 4. 1 1 base部の ^{11}B 濃度分布

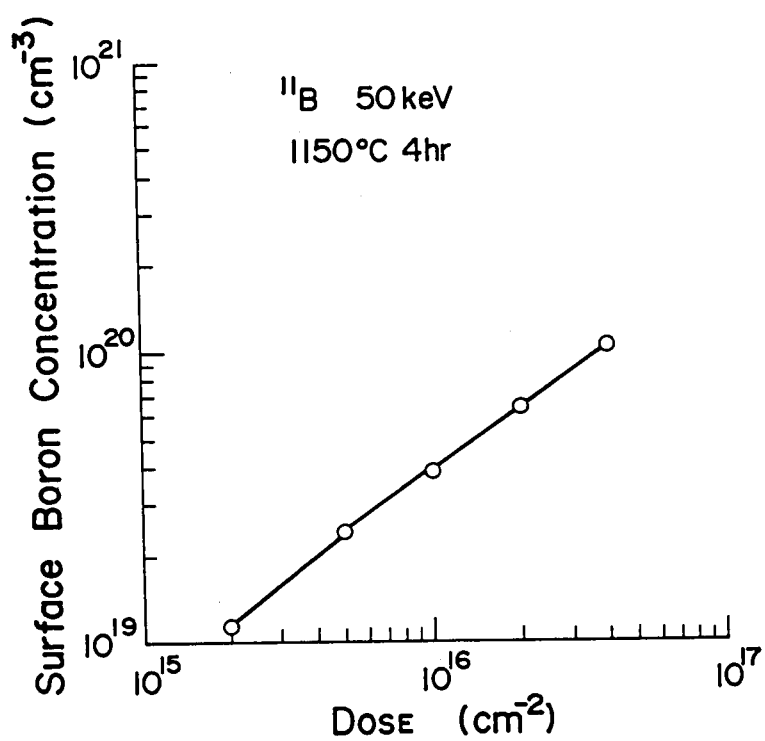


図 4. 1 2 表面 B 濃度の注入量依存性

を示す。図に示すように、注入量を $2 \times 10^{15} \sim 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ とすることにより、 $10^{19} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲の濃度を持つ基板を得ることができる。また、表面濃度は注入量の増加とともに増加するが比例はせず、傾きは1より小さい。これは、B濃度の増加とともに拡散係数が大きくなるため分布が深くなり、表面濃度が注入量の増加ほどは増加しないことによる。

(4) ^{10}B 濃度分布測定結果および拡散係数の決定

(4. 1) 窒素雰囲気における拡散係数の濃度依存性

図4. 13は、 ^{11}B イオン注入を行っていない基板 (intrinsic基板) に、 150 keV 、 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の条件でイオン注入した ^{10}B の、注入直後および窒素雰囲気、 900°C 、30分のプリアニール後の濃度分布測定結果である。注入直後の分布から飛程の標準偏差 ΔR_p を求めると、 $\Delta R_p = 850 \text{ \AA}$ となりLSS理論による値⁽⁸⁾によく一致している。また、 900°C 、30分のプリアニ

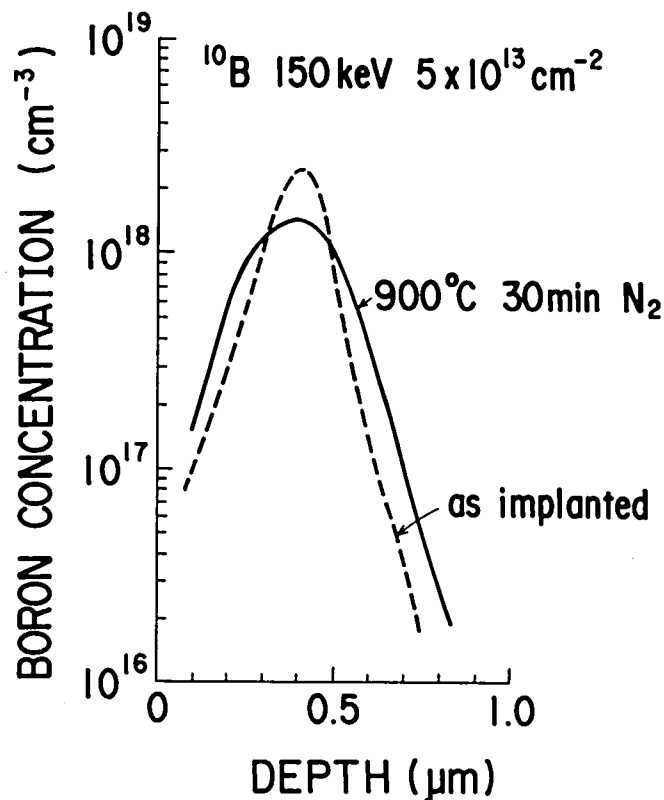


図4. 13 ^{10}B 濃度分布

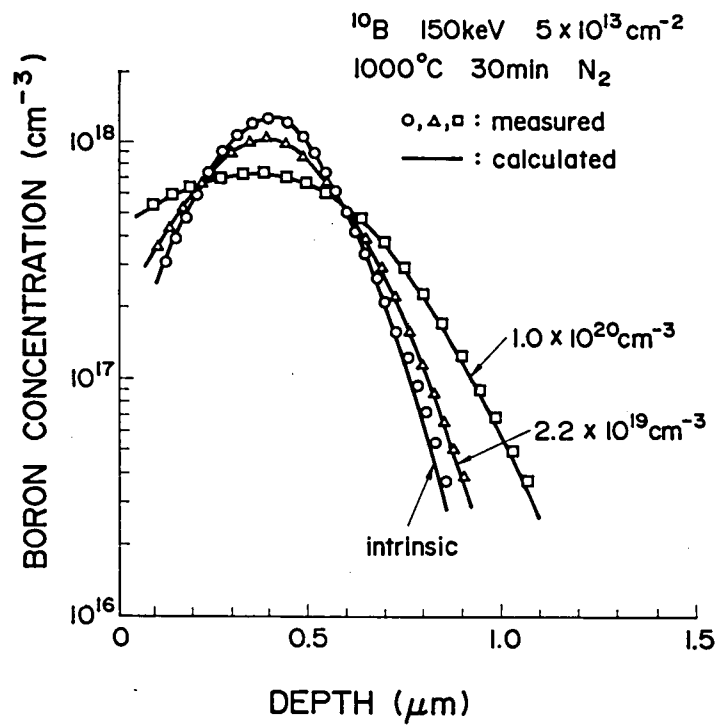


図 4. 1 4 base濃度の違いによる ^{10}B 再分布の変化 (窒素雰囲気)

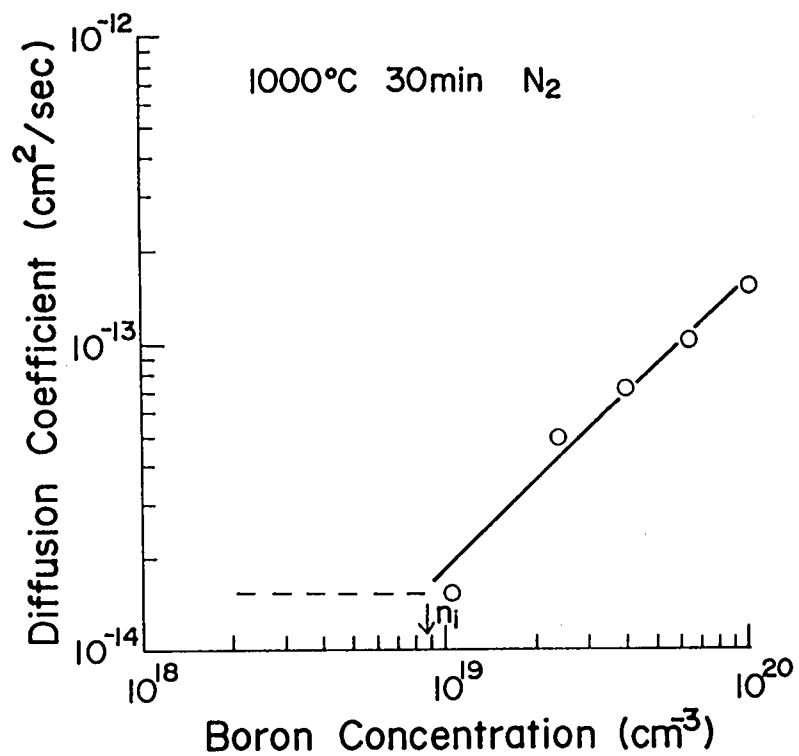


図 4. 1 5 拡散係数の B 濃度依存性 (窒素雰囲気)

ールで分布が拡がっているが、これはイオン注入ダメージに基づく熱処理初期の増速拡散現象によるもので、これから、分布の拡がりを表すパラメータである見かけの標準偏差 $\Delta R_p'$ を求めると、 $\Delta R_p' = 1300 \text{ \AA}$ となる。また、ピーク濃度は約 10^{18} cm^{-3} であり、 $900 \sim 1000^\circ\text{C}$ での真性キャリア濃度より十分小さい値である。また、本研究ではbase濃度として $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲を扱うので、tracerの濃度はbaseの濃度より十分低く、拡散係数は深さ方向に一定となる。

図4. 14は、種々の ^{11}B 濃度を持つ基板に ^{10}B を 150 keV 、 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の条件でイオン注入し、プリアニール後、窒素雰囲気、 1000°C 、30分の熱処理を行った後の ^{10}B 濃度分布測定結果である。また、“intrinsic”と表示しているのは、 ^{11}B イオン注入を行っていない場合である。この図から、baseの ^{11}B 濃度が高くなるにつれて、分布が拡がり拡散係数が大きくなっていることがわかる。次に、これらの分布測定結果から拡散係数を求めた。一定の拡散係数の下で拡散したイオン注入不純物の分布形状は、第3章の(3. 1)式で与えられるので図4. 14の結果から拡散係数を求めることができる。ただし、

(3. 1)式の中の ΔR_p としては、プリアニール後の分布の拡がりを表すパラメータである $\Delta R_p'$ を用いた。図4. 14の実線は、(3. 1)式を用いた計算値を表す。図に示すように、計算値と実測値はよく一致しており、イオン注入した ^{10}B は一定の拡散係数の下で拡散したことがわかる。図4. 15に、このようにして求めた拡散係数の濃度依存性を示す。図中、 n_i と示しているのは、熱処理温度(1000°C)における真性キャリア濃度である。これから、B濃度が真性キャリア濃度より大きい領域では、拡散係数はB濃度に比例して増加することがわかる。また、真性キャリア濃度以下の領域での拡散係数は、第3章で求めた ^{11}B の真性キャリア濃度以下での拡散係数に一致しており、 ^{10}B と ^{11}B との間には、拡散係数の差異はないことがわかる。すなわち、窒素雰囲気におけるBの拡散係数の濃度依存性は次のように表される。

$$D = D_i N / n_i \quad N > n_i \quad (4. 2)$$

$$D = D_i \quad N < n_i \quad (4. 3)$$

ただし、

D_i : 真性状態における B の拡散係数

n_i : 熱処理温度での真性キャリア濃度

N : B 濃度

このように、 $N > n_i$ では、拡散係数は B 濃度に比例して増加するが、これは、 $N > n_i$ ではフェルミレベルが移動し、それに伴って B の拡散に関与するイオン化した原子空孔（ドナータイプの原子空孔）の濃度が増加するためであると考えられており、(4. 2) 式の結果は、Boltzmann-Matano法による結果から Fair が導出した式⁽³⁾に一致している。フェルミレベルの移動に関与するのは、不純物濃度ではなくキャリア濃度であるので、厳密にいうと、(4. 2)、(4. 3) 式は、 $N \sim n_i$ 付近では正しくない。正孔濃度は $(N/2) (1 + \sqrt{1 + 4 n_i^2 / N^2})$ で表されるので、 $N \sim n_i$ 付近も含めた拡散係数の濃度依存性は次式のようになる。

$$D = [(D_i N) / (2 n_i)] (1 + \sqrt{1 + 4 n_i^2 / N^2}) \quad (4. 4)$$

(4. 2) 乾燥酸素雰囲気における拡散係数の濃度依存性

図 4. 16 に、プリアニール後、乾燥酸素雰囲気で 1000 °C、30 分の熱処理を行った後の ^{10}B 濃度分布測定結果を示す。このように、乾燥酸素雰囲気においても、base の ^{11}B 濃度が高くなるにつれて分布が拡がり拡散係数が増大する。第 3 章の (3. 1)、(3. 6) 式を用いて、図 4. 16 の結果から拡散係数を求めた。図 4. 16 の実線は計算値を表すが、計算値と実測値はよく一致しており、乾燥酸素雰囲気においてもイオン注入した ^{10}B の再分布は一定の拡散係数の下で拡散するとした計算式で表現できることがわかった。図 4. 17 に、図 4. 16 から求めた拡散係数の濃度依存性を示す。この図から、乾燥酸素雰囲気においても、 N が n_i よりも大きい領域では、拡散係数は B 濃度の増加とともに増加することがわかる。しかし、窒素雰囲気の場合と違って、拡散係数は B 濃度に比例はしておらず、その増加の様子は窒素雰囲気よりも緩やかである。

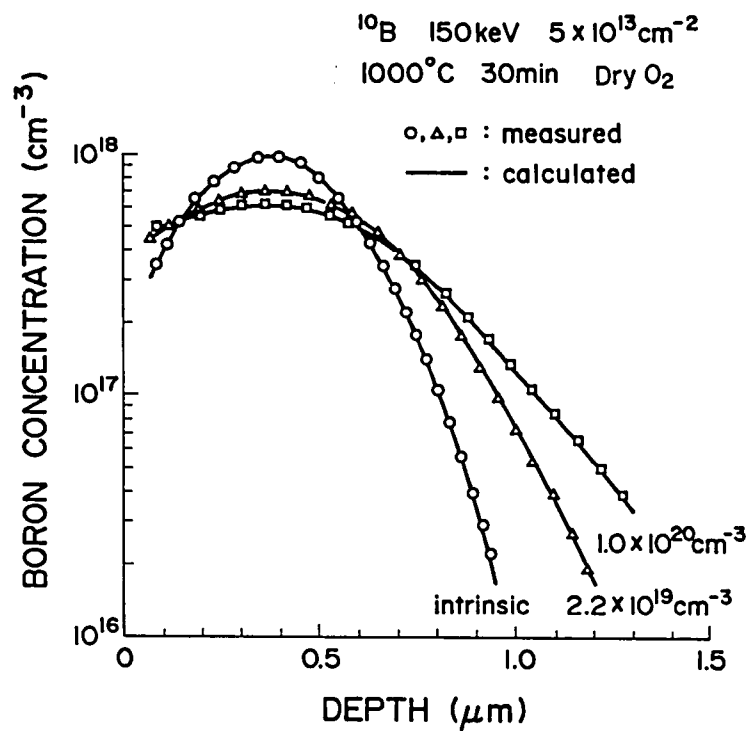


図 4. 1 6 base濃度の違いによる ^{10}B 再分布の変化（乾燥酸素雰囲気）

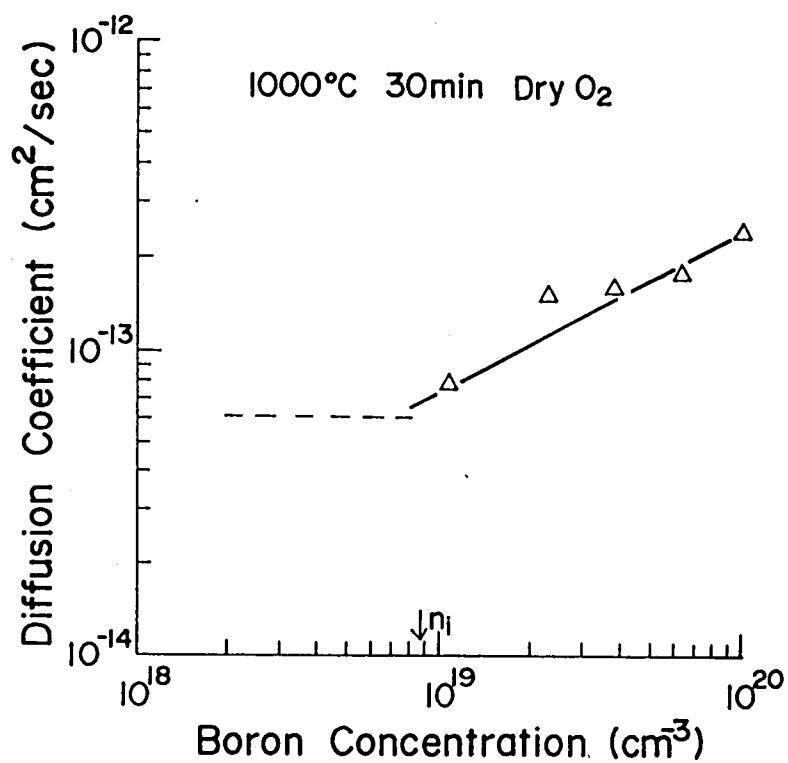


図 4. 1 7 拡散係数のB濃度依存性（乾燥酸素雰囲気）

(5) 酸化による増速拡散の濃度依存性

図4. 18は、1000℃、30分の熱処理におけるBの拡散係数の濃度依存性を、窒素雰囲気と乾燥酸素雰囲気について比較したものである。ここに示すように、本研究で調べた 10^{20} cm^{-3} の濃度までの範囲においては、乾燥酸素雰囲気における拡散係数の方が窒素雰囲気のそれよりも大きく、酸化による増速拡散現象が高濃度まで見られることがわかった。

酸化性雰囲気における増速拡散は、第3章で述べたように、酸化時にSi/SiO₂界面で発生する過剰な格子間Si原子によると考えられている。つまり、少なくとも一部はinterstitialcy機構で拡散するBは、酸化のために格子間Si原子の濃度が増加することにより、その拡散が増速されると考えられている^{(9),(18)}。ここで、次式により酸化による拡散係数の増加分 ΔD を定義する。

$$\Delta D = D_0 - D_N \quad (4.5)$$

ただし

D_0 : 酸化性雰囲気における拡散係数

D_N : 非酸化性雰囲気における拡散係数

第3章で述べたように、酸化性雰囲気での拡散係数にはわずかに時間依存性があるので、ここで求めたものは、時間平均した実効的な拡散係数である。第3章ではこれを D_{eff} と表記したが、本章では、酸化時間はほぼ固定して実験を行ったので、簡単のために、 D_{eff} と表記しないで単に D_0 と表記することにする。

図4. 19に、 ΔD のB濃度依存性を示す。これから、 ΔD は真性キャリア濃度を超えると一旦増加し、 $2 \sim 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を超えると、その後はB濃度の増加に対してほとんど変化しないことがわかる。Fairは、B濃度が真性キャリア濃度を超えると原子空孔濃度が増加するので、酸化により発生した格子間Si原子は、原子空孔との再結合により濃度が減少し、 ΔD はB濃度の増加に反比例して減少するというモデルを提案している⁽⁹⁾。しかし、図4. 19に示す結果は、このFairのモデルでは説明できない。BのOEDの濃度依存性の機構については、4.5節で考察する。

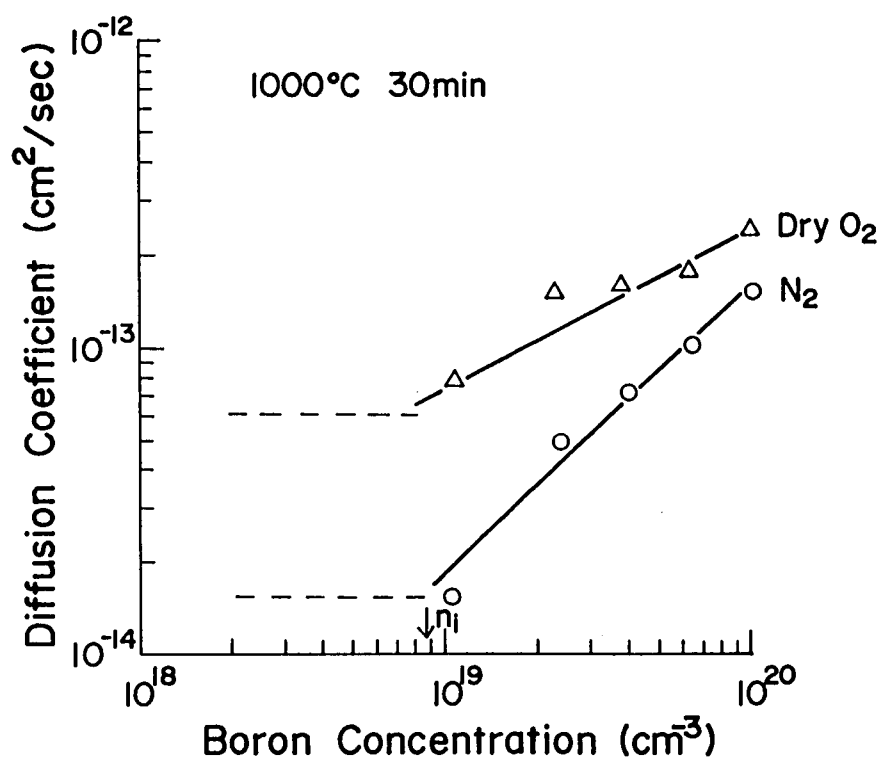


図 4. 1 8 拡散係数の B 濃度依存性の雰囲気による違い

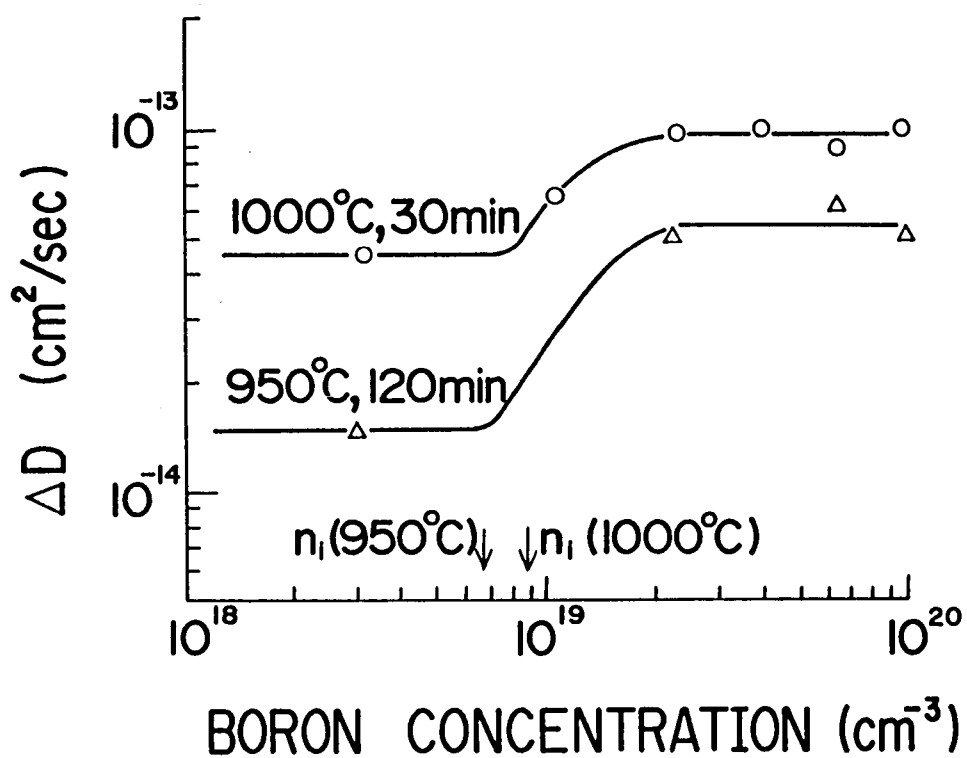


図 4. 1 9 ΔD の B 濃度依存性

4. 3 真性基板に高濃度イオン注入したBの酸化による増速拡散

ここでは、真性基板、すなわち、低濃度基板にイオン注入したBのOEDの注入量依存性を調べた結果を述べる。

4. 3. 1 イオン注入ダメージによる分布の拡がりの注入量依存性

前節で述べたように、中濃度～高濃度領域では、低濃度領域とは異なり、熱処理初期にイオン注入ダメージに基づく増速拡散⁽¹¹⁾が起きる。ここでは、イオン注入ダメージによる増速拡散の度合を表す $\Delta R_p'$ の注入量依存性を調べた結果を述べる。イオン注入後、窒素雰囲気、900℃、30分のプリアニールをした後の分布の標準偏差 $\Delta R_p'$ の注入量依存性を図4. 20に示す。注入エネルギーは150keVである。低注入量領域(10^{13}cm^{-2} 以下)では、プリアニールによっても拡散は起きず、 $\Delta R_p'$ は ΔR_p に等しいが、注入量が増加するにつれて

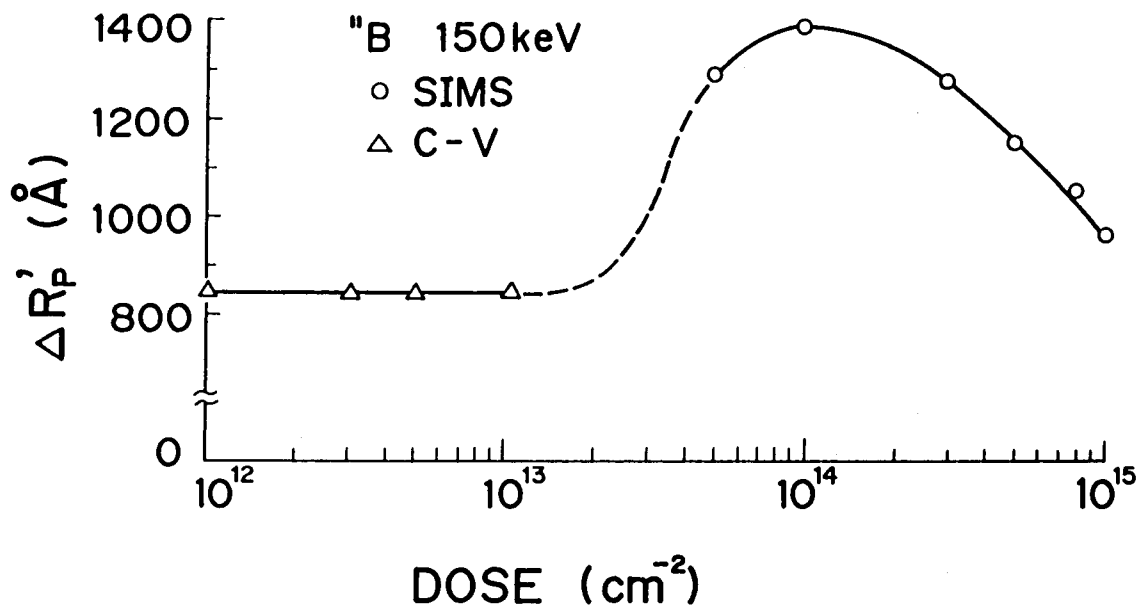


図4. 20 $\Delta R_p'$ の注入量依存性

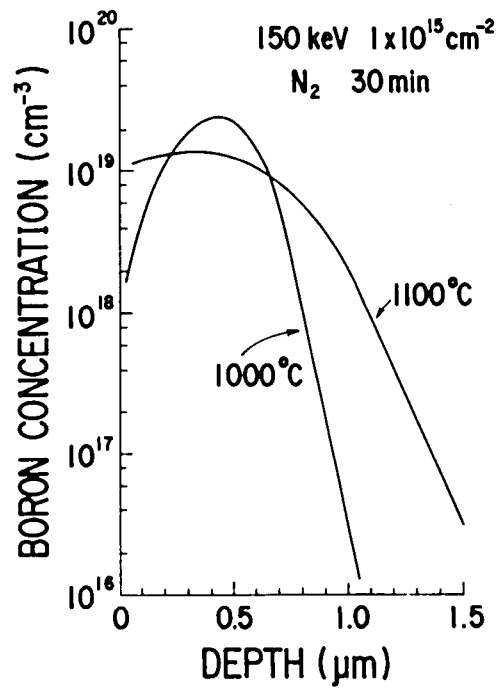
$\Delta R_{p'}$ は増加し、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ では 1400 \AA となる。しかし、さらに注入量が増加していくと逆に $\Delta R_{p'}$ は減少し、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ では 950 \AA となる。 $\Delta R_{p'}$ はイオン注入ダメージによる増速拡散の度合を表すので、注入量の増加とともに $\Delta R_{p'}$ が減少するという現象は奇異に感じられる。この原因は現在のところ明らかではないが、注入量が高くなると転位網等が形成されることに関係するのではないかと考えられる⁽¹²⁾。

4. 3. 2 真性基板にイオン注入したBの拡散係数の注入量依存性

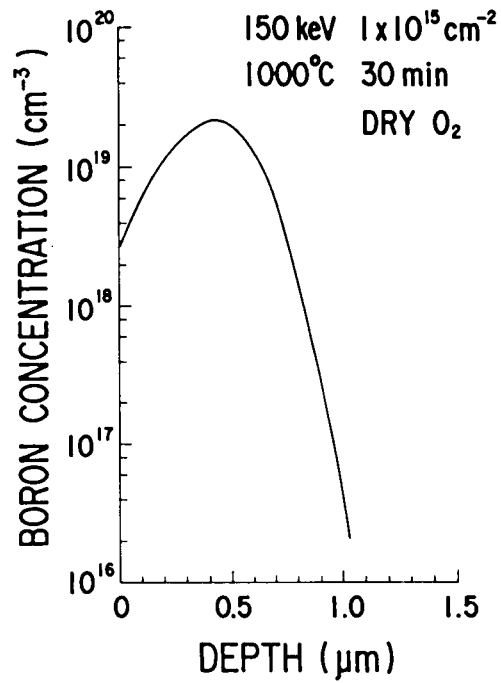
4. 2節で、真性キャリア濃度以下の濃度である 10^{14} cm^{-2} の注入量での拡散を調べた結果を述べたが、ここでは、注入量をさらに増やし真性キャリア濃度を超えた場合の拡散を調べた結果を述べる。

(1) 10^{15} cm^{-2} の注入量における拡散係数の温度依存性

図4. 21は、 150 keV 、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の条件でイオン注入し、プリアニール後、窒素雰囲気あるいは乾燥酸素雰囲気で熱処理を行った後の濃度分布測定結果である。(a)は窒素雰囲気、(b)は乾燥酸素雰囲気での結果である。これらの結果から拡散係数を評価した。ただし、第3章(3. 1)式は、拡散係数が深さ方向に一定の場合に適用される式であり、注入量が 10^{15} cm^{-2} でのBのピーク濃度は真性キャリア濃度を超えるので、拡散係数は一定とはならず、これらの式は厳密には適用できない。しかし、ここでは簡単のために、ピーク付近の分布形状が(3. 1)式で表される分布形状に最もよく一致するように拡散係数を定めた。従って、ここで求めたものは実効的な拡散係数であり、ここではこれを D_{eff} と表すことにする。そのようにして求めた D_{eff} の温度依存性を図4. 22に示す。このように、 D_{eff} は熱処理時間によってその値が異なる。図中の破線は D_i である。これからわかるように、 10^{15} cm^{-2} の注入量においては、窒素雰囲気と乾燥酸素雰囲気とで拡散係数に差異が見られず、OEDは観測されない。また、拡散係数の値は D_i よりも大きい。これは、ピーク付近のB濃度が真性キャリア濃度よりも大きいため、4. 2. 2の(4. 1)で述べたように、フェルミレベルの移動に伴い、ピーク付近の拡散係数が増大したことを反映していると考えられる。



(a) 窒素雰囲気



(b) 乾燥酸素雰囲気

図 4. 2 1 intrinsic基板に 10^{15} cm^{-2} でイオン注入した B の再分布

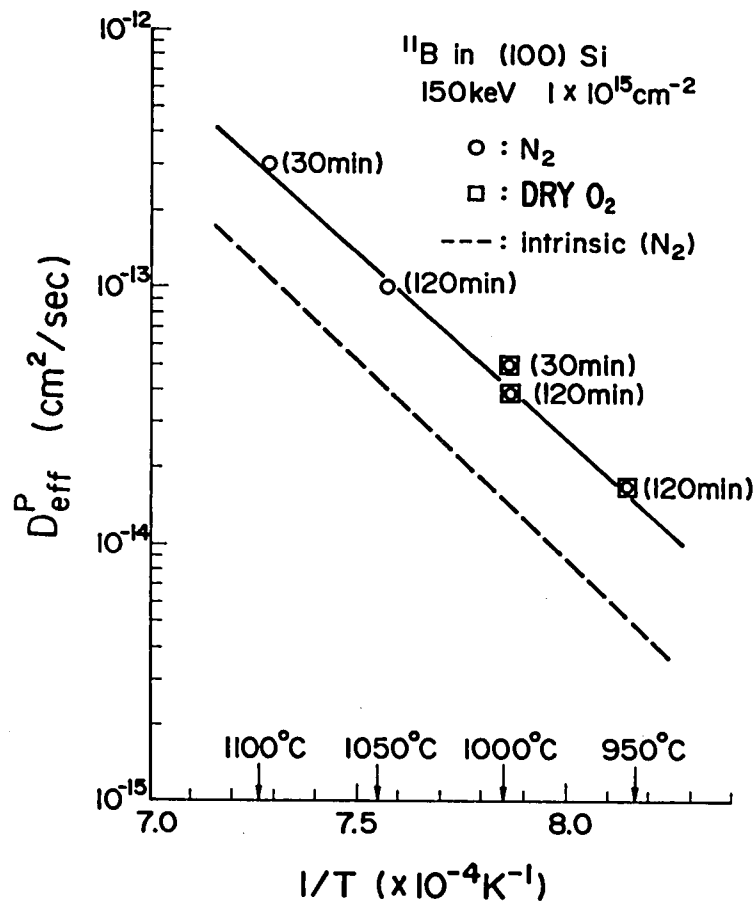


図4. $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ でイオン注入したBの D_{eff}^P の温度依存性

(2) D_{eff}^P の注入量依存性

次に、 D_{eff}^P の注入量依存性を調べた結果を述べる。注入量は、これまで述べてきた $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 、 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ の他に、 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 、 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 、 $8 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ について調べた。図4. 23に、窒素雰囲気、1000°C、30分の結果を、図4. 24に、乾燥酸素雰囲気、1000°C、30分の結果を示す。これらの結果から、実効的な拡散係数 D_{eff}^P の注入量依存性を求めた。ただし、初期分布を与える $\Delta R_p'$ は図4. 20に示すものを用いた。つまり、 $\Delta R_p'$ は注入量によって異なるものを用いた。図4. 25に、 D_{eff}^P の注入量依存性を各熱処理雰囲気に対して示す。これから、窒素雰囲気での D_{eff}^P は、 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ を超えると注入量の増加とともに増加するが、乾燥酸素雰

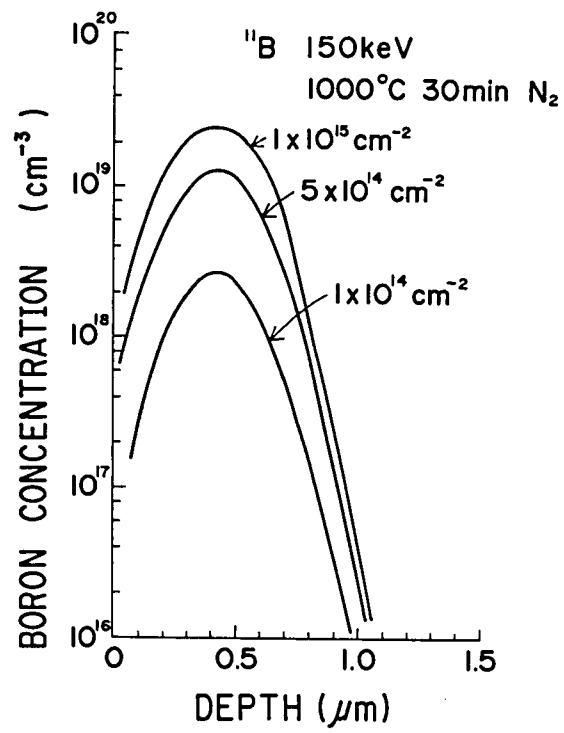


図 4. 2 3 intrinsic基板にイオン注入したBの窒素雰囲気での再分布

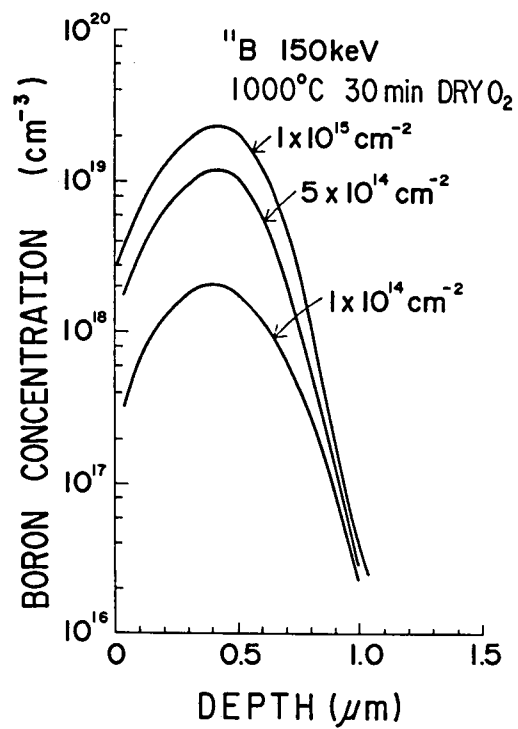


図 4. 2 4 intrinsic基板にイオン注入したBの乾燥酸素雰囲気での再分布

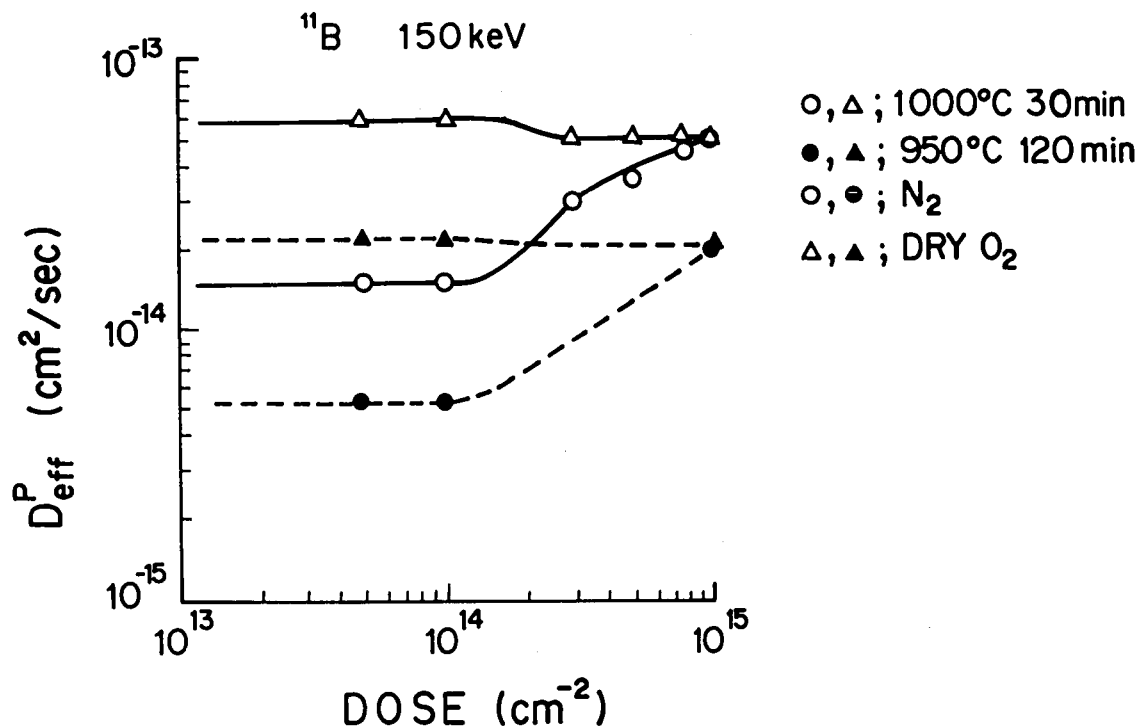


図 4. 2 5 $D_{\text{eff}}^{\text{P}}$ の注入量依存性

囲気での $D_{\text{eff}}^{\text{P}}$ は、注入量の変化に対してほとんど変化しないことがわかる。すなわち、真性基板にイオン注入した場合の O E D は、 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ を超えると、注入量の増加とともに減少し、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ においては、O E D は観測されないことがわかった。

4. 4 高 P 濃度領域でのイオン注入した B の酸化による増速拡散

4. 2 節で、isoconcentration法を用いて、B の O E D の B 濃度依存性を明らかにした結果を述べた。ここでは、ドナー型不純物である P を高濃度にドーピングした基板中での B の O E D を調べ、高濃度に B をドーピングした基板とは逆のフェルミレベルの移動に伴う B の O E D の変化を調べた結果を述べる。

4. 4. 1 実験方法

実験方法は、4. 2で述べたものとほぼ同じである。すなわち、Pのイオン注入とドライブインにより、深さ方向に一定のP濃度を持ったSi基板を製作し、その中でのBの拡散を調べた。用いたSi基板は、CZ、N型、面方位(100)、比抵抗が $10 \sim 15 \Omega \text{ cm}$ のものである。熱酸化により 300 \AA の SiO_2 膜を形成した後、Pを 100 keV 、 $5 \times 10^{15} \sim 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の条件でイオン注入し、窒素雰囲気、 1150°C 、4時間の熱処理を行って、イオン注入したPを深くまで拡散させるとともに、イオン注入によるダメージのアニールを行った。表面の SiO_2 膜を緩衝フッ酸液で除去した後、 150 keV 、 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の条件で ^{10}B のイオン注入を行った。窒素雰囲気、 900°C 、30分のプリアニールを行いダメージに基づく増速拡散の影響を除いた後、窒素雰囲気あるいは乾燥酸素雰囲気、 1000°C 、30分の熱処理をした。一部のものについては、熱処理時間を120分とした。最後に、乾燥酸素雰囲気での熱処理により形成された SiO_2 膜を緩衝フッ酸液で除去し、SIMSにより ^{10}B の濃度分布を測定し、拡散係数を評価した。

4. 4. 2 実験結果

(1) Pの濃度分布

100 keV 、 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の条件でイオン注入したPの、窒素雰囲気、 1150°C 、4時間のドライブイン後の、SIMSによる濃度分布測定結果を図4. 26に示す。これから、イオン注入したPは、拡散によりほぼ $5 \mu\text{m}$ の深さまで到達していることがわかる。また、表面から約 $1 \mu\text{m}$ の深さまではほぼ平坦と見なせる分布である。図4. 27に、Pの表面濃度の注入量依存性を示す。図に示すように、 $5 \times 10^{15} \sim 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ の注入量の範囲で、 $2.7 \times 10^{19} \sim 1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲の表面濃度が得られている。なお、表面濃度が注入量に比例せず、傾きが1より小さい理由は、Bの場合と同様な理由、すなわち、Pの拡散係数に濃度依存性がある^{(13), (14)}ことによる。

(2) プリアニール後の ^{10}B 濃度分布

図4. 28に、プリアニール(窒素雰囲気、 900°C 、30分)後の ^{10}B 濃度分布測定結果を示す。図中のパラメータは基板のP濃度である。"intrinsic"と

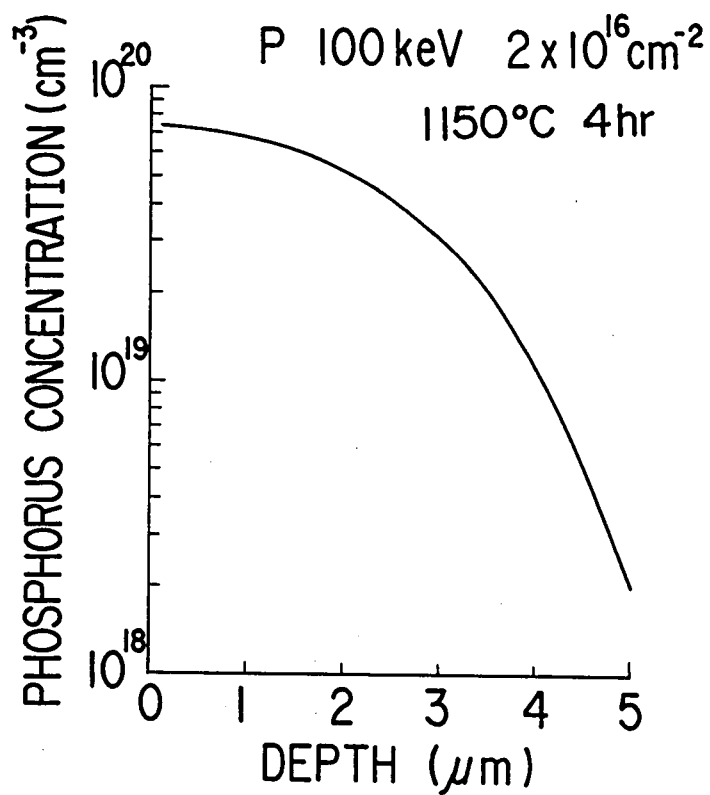


図 4. 2 6 イオン注入した P のドライブイン後の濃度分布

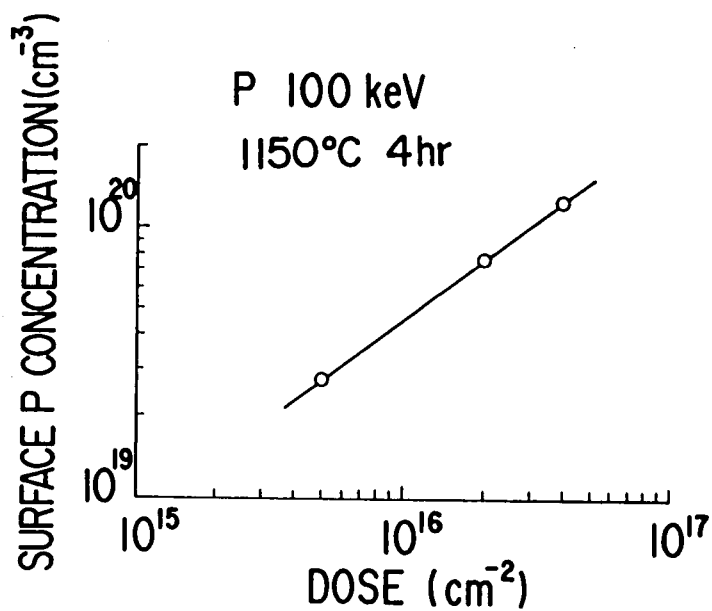


図 4. 2 7 表面 P 濃度の注入量依存性

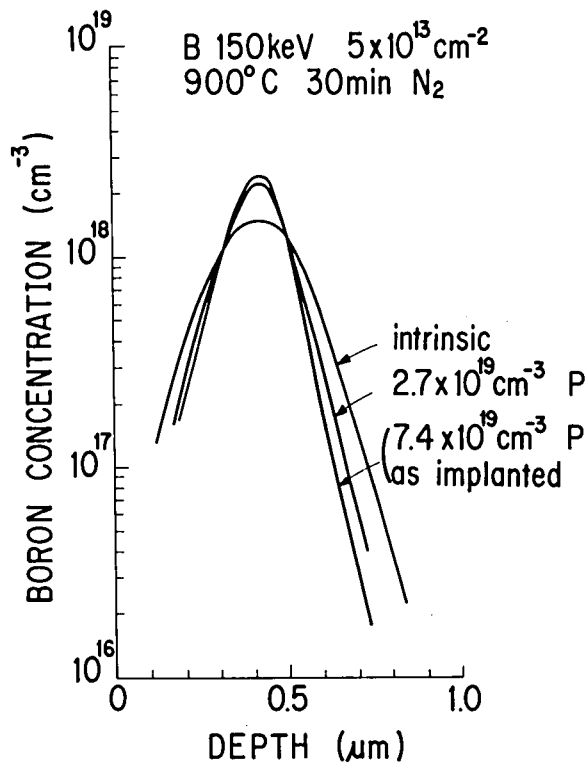


図 4. 28 イオン注入した¹⁰Bのプリアニール後の濃度分布
(基板 P 濃度による違い)

表示しているものは、P イオン注入を行っていない基板、すなわち P 濃度が $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ のものを示す。"as implanted" は注入直後の分布を示すが、これは P 濃度が $7.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の基板でのプリアニール後の分布と同じであった。図から、真性基板においては、B の分布は広がっているが、高濃度に P をドーピングした基板においては、イオン注入した B はほとんど拡散していないことがわかる。ただし、P 濃度が $2.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ においてはわずかに広がっている。4. 2 節で述べたように、真性基板での分布の広がり、イオン注入ダメージに基づく増速拡散によるものである。図 4. 28 から、この増速拡散の度合は、基板の P 濃度の増加とともに減少し、高濃度に P をドーピングした基板では、増速拡散による分布の広がりがなかったことがわかった。表 4. 2 に、150 keV、 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ の条件でイオン注入した B に対するプリアニール後の $\Delta R_p'$ の基板 P 濃度による違いを示す。

表 4. 2 $\Delta R_p'$ の基板 P 濃度による違い

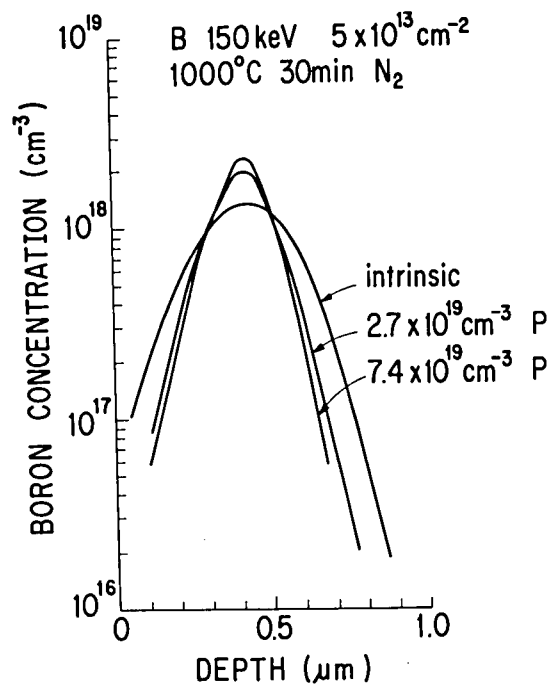
(B、150 keV、 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$)

Substrate Phosphorus Concentration(cm^{-3})	$\Delta R_p'$ (Å)
intrinsic	1300
2.7×10^{19}	870
7.4×10^{19}	850
1.2×10^{20}	850

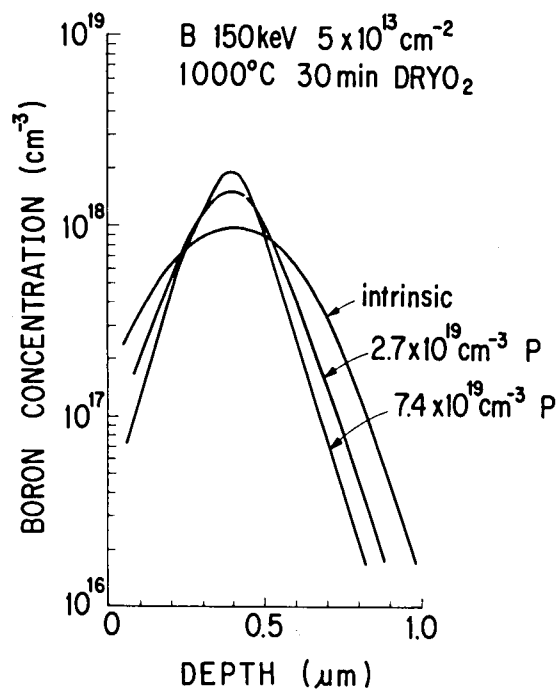
(3) B の拡散係数の基板 P 濃度依存性

1000℃、30分の熱処理後の B 濃度分布測定結果を図 4. 29 に示す。

(a) は窒素雰囲気での熱処理の結果であり、(b) は乾燥酸素雰囲気での結果である。図中のパラメータは基板 P 濃度である。図から、B 濃度分布は、基板 P 濃度が高くなるに従って急峻になっていることがわかる。これらの結果から、第 3 章 (3. 1) 式を用いて B の拡散係数を求めた。ただし、初期分布の $\Delta R_p'$ としては、表 4. 2 に示すものを用いた。このようにして求めた B の拡散係数の基板 P 濃度依存性を図 4. 30 に示す。なお、基板 P 濃度が $7.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ に対する窒素雰囲気での拡散係数は非常に小さいので、120分の熱処理後の分布測定結果から求めた。図中、 n_i と示しているのは 1000℃における真性キャリア濃度である。P 濃度が n_i 以下の実線は真性基板での拡散係数を表す。すなわち、 n_i 以下では、拡散係数は一定であるとして実線を引いた。図から、窒素雰囲気、乾燥酸素雰囲気とも extrinsic 状態、すなわち P 濃度が n_i より大きい領域においては、拡散係数は P 濃度の増加とともに減少する



(a) 窒素雰囲気



(b) 乾燥酸素雰囲気

図 4. 2 9 高 P 濃度基板にイオン注入した ^{10}B の再分布

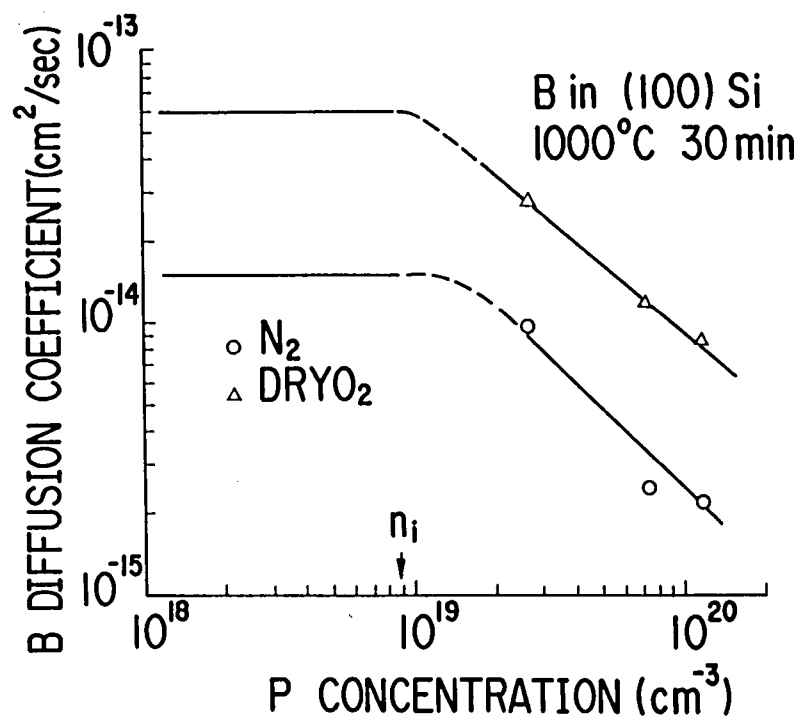


図 4. 3 0 B 拡散係数の基板 P 濃度依存性

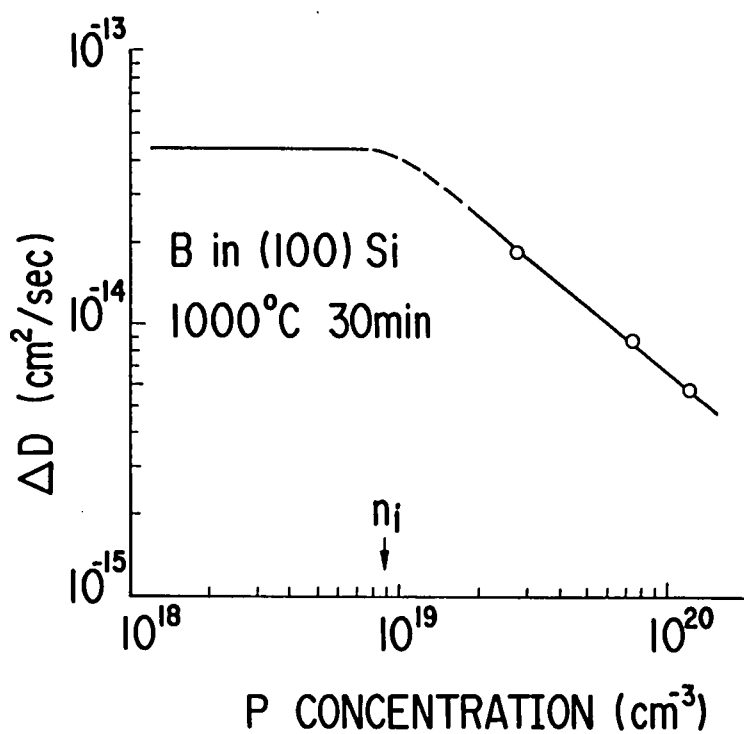


図 4. 3 1 ΔD の基板 P 濃度依存性

ことがわかる。窒素雰囲気ではextrinsic状態での拡散係数がP濃度に反比例するのは、フェルミレベルの移動に伴い、B拡散に関与する原子空孔濃度が減少するためである^{(3)・(5)}。また、intrinsic状態、extrinsic状態とも、乾燥酸素雰囲気での拡散係数 D_0 の方が窒素雰囲気での拡散係数 D_N よりも大きく、OEDが観測されることがわかった。OEDによる拡散係数の増分 ΔD の基板P濃度依存性を図4. 31に示す。ここに示すように、 ΔD は、extrinsic状態においては、基板P濃度の増加とともに減少することが明らかとなった。

4. 5 高不純物濃度領域でのBの酸化による増速拡散に関する考察

4. 5. 1 酸化による増速拡散のB濃度依存性およびP濃度依存性に関する考察

4. 2と4. 4に述べたように、extrinsic状態においては、 ΔD はB濃度の増加とともに増加し、P濃度の増加とともに減少することを明らかにした。ここでは、これらの結果をもとに、extrinsic状態でのBのOEDの機構について考察する。

Si中でのBは、vacancy機構とinterstitialcy機構の両方で拡散すると考えられており、Bの拡散係数 D は次式で与えられる^{(9)・(10)・(15)}。

$$D = D_i (1 - f_i) (C_v / C_v^*) + D_i f_i (C_i / C_i^*) \quad (4. 6)$$

ここで、 C_v は原子空孔濃度、 C_v^* は真性状態での原子空孔の平衡濃度、 C_i は格子間Si原子濃度、 C_i^* は真性状態での格子間Si原子の平衡濃度、 f_i はinterstitialcy機構の割合、 D_i は真性、平衡状態での拡散係数である。

OEDは、酸化時にSi/SiO₂界面で発生する過剰な格子間Si原子によると考えられている。Bの拡散に関与する原子空孔はドナータイプの空孔 V^+ である⁽³⁾ので、(4. 6)式は次のようになる。

$$D = D_i (1 - f_i) (C_{v^+} / C_{v^+}^*) + D_i f_i (C_i / C_i^*) \quad (4. 7)$$

ここで、 C_{V^+} は V^+ 濃度、 $C_{V^+}^*$ は真性状態での V^+ の平衡濃度である。また、 $C_{V^+}/C_{V^+}^*$ は p/n_i で与えられる⁽³⁾ので、(4. 7)式は次式となる。

$$D = D_i (1 - f_i) (p/n_i) + D_i f_i (C_i/C_i^*) \quad (4. 8)$$

ここで、 p は正孔濃度である。

(4. 8)式から、 D はextrinsic状態において、 B 濃度の増加、すなわち正孔濃度の増加とともに増加し、 P 濃度の増加、すなわち正孔濃度の減少とともに減少することがわかり、実験結果と一致する。

酸化時に発生した過剰な格子間 S_i 原子濃度を C_i^o と表すことにする。 C_{V^+} は酸化によって変化しないと仮定すると、 ΔD は次のようになる。

$$\Delta D = D_i f_i (C_i^o/C_i^*) \quad (4. 9)$$

図4. 31に示したように、 ΔD はextrinsic状態において P 濃度の増加とともに減少するが、(4. 9)式から考えると、この結果は過剰な格子間 S_i 原子濃度 C_i^o が P 濃度の増加とともに減少することを示していると考えられる。アクセプタタイプの原子空孔 V^- の濃度は、 P 濃度の増加とともに増加する⁽¹³⁾ので、前述の C_i^o の減少の原因として、過剰な格子間 S_i 原子と V^- が相互作用することが考えられる。相互作用の結果、次のmass action lawが成立すると仮定する。

$$C_i^o C_{V^-} = C_i^{oi} C_{V^-}^* \quad (4. 10)$$

ここで、 C_i^{oi} は真性状態での過剰な格子間 S_i 原子濃度、 C_{V^-} はアクセプタタイプの原子空孔濃度であり、 $C_{V^-}^*$ は真性状態での V^- の平衡濃度である。

$C_{V^-}/C_{V^-}^*$ は n/n_i で与えられる⁽¹³⁾ので(n :電子濃度)、 ΔD は次のようになる。

$$\Delta D = D_{if1} (n_i / n) (C_{I^{\circ i}} / C_{I^{\circ}}) \quad (4.11)$$

$$= D_{if1} (p / n_i) (C_{I^{\circ i}} / C_{I^{\circ}}) \quad (4.12)$$

原子空孔との再結合がないとしたときの過剰な格子間 Si 原子濃度を $C_{I^{\circ g}}$ とすると、 $C_{I^{\circ}}$ は $C_{I^{\circ g}}$ よりも大きくなないと考えられるから

$$\Delta D \leq \Delta D_s = D_{if1} (C_{I^{\circ g}} / C_{I^{\circ}}) \quad (4.13)$$

となる。

酸化性雰囲気での拡散係数には、わずかな時間依存性があるので、実験で求めた拡散係数は時間平均したものである。時間平均したものを $\langle \rangle$ で表すと、

(4.11)、(4.12)、(4.13) 式は次のようになる。

$$\Delta D = D_{if1} (n_i / n) (\langle C_{I^{\circ i}} \rangle / C_{I^{\circ}}) \quad (4.14)$$

$$= D_{if1} (p / n_i) (\langle C_{I^{\circ i}} \rangle / C_{I^{\circ}}) \quad (4.15)$$

$$\Delta D \leq \Delta D_s = D_{if1} (\langle C_{I^{\circ g}} \rangle / C_{I^{\circ}}) \quad (4.16)$$

図 4.32 に、1000℃、30分における ΔD の正孔濃度依存性を示す。なお、高 B 濃度領域では、正孔濃度は B 濃度に等しいとし、高 P 濃度領域では、電子濃度が P 濃度に等しいとした^{(13), (16), (17)}。図の実線は、 $\Delta D_s = 1.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ とした場合の (4.14)、(4.15)、(4.16) 式の計算値である。なお、 $D_{if1} (\langle C_{I^{\circ i}} \rangle / C_{I^{\circ}})$ の値は、 $p = n_i$ における ΔD の値から求められ、 $4.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ となる。図からわかるように、実験値は計算値とよく一致しており、ここで述べたモデルが妥当なものであることがわかる。

4.5.2 酸化による増速拡散の注入量依存性の結果に関する考察

4.3 で述べた OED の注入量依存性の結果（真性基板に対して注入量を変えて行った実験）と、isoconcentration 法により明らかにした OED の B 濃度依存性の結果を比較し、OED に与えるイオン注入ダメージの影響について考察する。

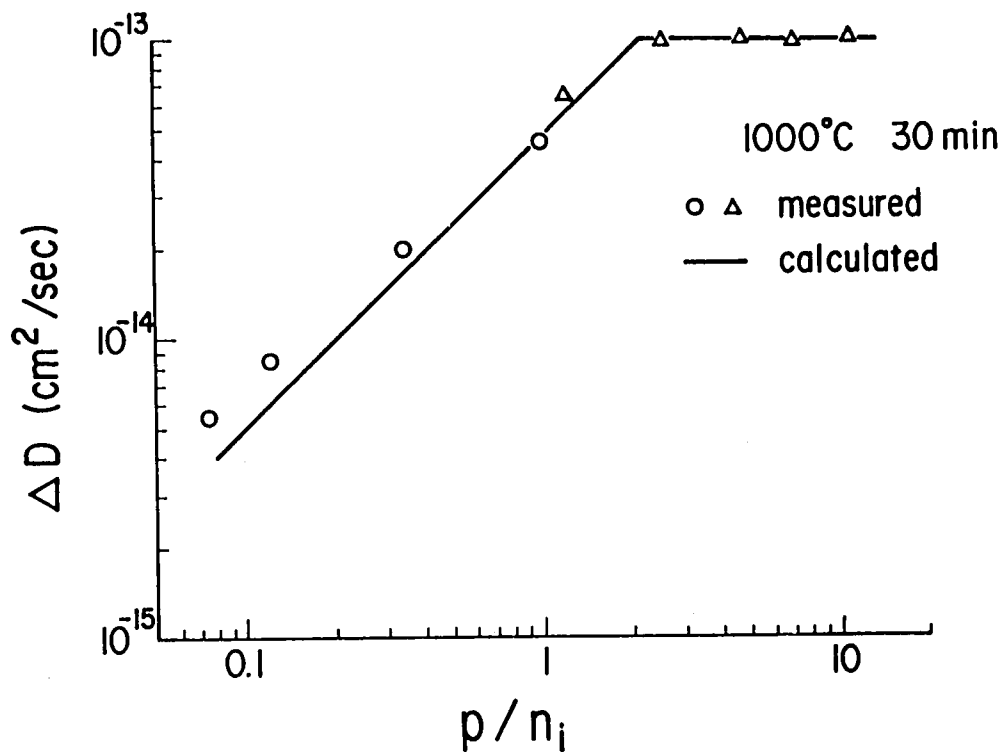


図 4. 3 2 ΔD の正孔濃度依存性

4. 3 で述べたように、真性基板に $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の注入量でイオン注入した B は、OED を示さない。このときの B のピーク濃度は、図 4. 21 に示すように、 $2 \sim 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である。図 4. 19 に示す OED の B 濃度依存性の結果から考えると、この B 濃度の値は OED が起きる値である。すなわち、150 keV、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ でイオン注入した B は、もし、このときの OED が B 濃度だけで決まっているとすると、OED を示すはずである。isoconcentration 法と、注入量依存性を調べた実験との差異は、B の注入量の違いにある。すなわち、isoconcentration 法では、 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ と比較的低注入量であるのに対して、注入量依存性の実験では、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ と高い注入量について調べている。Chu⁽¹⁹⁾ は、B をイオン注入したときの結晶欠陥のアニール特性を TEM 観察により調べている。その結果によれば、900 °C、35 分のアニール後に、 10^{14} cm^{-2} の注入量の場合は欠陥は観察されないが、 10^{15} cm^{-2} の注入量の

場合は転位ループ等の残留欠陥が観測される。また、Bicknell⁽²⁰⁾は、 $3.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の注入量に対して、 1027°C 、30分のアニール後にも欠陥が残留していることを報告している。本実験では、 900°C 、30分のプリアニール後、主として 950°C 、 1000°C での拡散を調べた。以上述べた欠陥観察の結果から考えると、isoconcentration法での実験では注入量が低いので欠陥は形成されないが、中～高濃度注入 ($3 \times 10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$) の実験では、転位ループ等の結晶欠陥が形成されOEDに影響を与えていることが考えられる。なお、isoconcentration法のbase部は高濃度イオン注入 ($\sim 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) で形成したが、この場合は、高温、長時間 (1150°C 、4時間) のアニールを行ったので、欠陥は消滅したものと考えられる。すなわち、base部形成に用いたイオン注入は、OEDに影響を与えていないと考えられる。これに対して、注入量依存性の実験においては、以上述べた転位ループ等の結晶欠陥が、酸化により発生した過剰な格子間Si原子のsinkとして働くためにOEDが減少したものと考えられる。結晶欠陥は注入量の増加とともに増加するためにOEDは注入量の増加とともに減少し、 10^{15} cm^{-2} では消滅するものと考えられる。

4. 6 結言

イオン注入したBの、高濃度領域でのOEDについて調べ、以下のことを明らかにした。

(1) 比較的低注入量の ^{10}B をtracerとしたisoconcentration法により、Si中のB濃度およびP濃度のOEDへの影響を明らかにした。不純物濃度が真性キャリア濃度より大きい場合、すなわちextrinsic領域においては、OEDによる拡散係数の増分 ΔD はB濃度の増加とともに一旦増加し、 $2 \sim 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上では一定になる。また、 ΔD はP濃度の増加とともに減少する。

(2) 上記(1)の結果は、OEDの原因である過剰な格子間Si原子が、アクセプタタイプの原子空孔と相互作用すると考えることにより説明できる。

(3) 10^{13} cm^{-2} 程度以上の注入量でイオン注入したBは、アニール初期に増速拡散が起きる。本章では、プリアニールにより、これらの影響を除いた後の拡散を調べた。このイオン注入ダメージに基づく増速拡散については、第5章で詳

細に調べた結果を述べる。

(4) 真性基板中でのイオン注入したBのOEDの注入量依存性を調べ、注入量が 10^{14} cm^{-2} を超えると、OEDは注入量の増加とともに減少し、 10^{15} cm^{-2} では消滅することを明らかにした。これは、注入量が増えると、転位ループ等の結晶欠陥が発生し、OEDの原因である過剰な格子間Si原子のsinkとして働くためであると考えられる。

参 考 文 献

- (1) M. Miyake, J. Appl. Phys., 57, 1861(1985)
- (2) M. Miyake, J. Appl. Phys., 58, 711(1985)
- (3) R. B. Fair, J. Electrochem. Soc., 122, 800(1975)
- (4) S. M. Hu, "Atomic Diffusion in Semiconductors," Chap. 5, edited by D. Shaw, (Plenum, London, 1973)
- (5) J. A. Van Vechten and C. D. Thurmond, Phys. Rev. B, 14, 3539(1976)
- (6) K. Taniguchi, K. Kurosawa, and M. Kashiwagi, J. Electrochem. Soc., 127, 2243(1980)
- (7) F. J. Morin and J. P. Maita, Phys. Rev., 96, 28(1954)
- (8) J. F. Gibbons, W. S. Johnson, and S. W. Mylroie, "Projected Range Statistics," 2nd ed. (Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, Pennsylvania, 1975)
- (9) S. M. Hu, J. Appl. Phys., 45, 1567(1974)
- (10) R. B. Fair, J. Electrochem. Soc., 128, 1360(1981)
- (11) W. K. Hofker, H. W. Werner, D. P. Oosthoek, and H. A. M. deGrefte, Appl. Phys., 2, 265(1973)
- (12) A. Chu and J. F. Gibbons, "Ion Implantation in Semiconductors 1976," edited by F. Chernow, J. A. Borders, and D. K. Brice (Plenum, New York, 1977), p.711
- (13) R. B. Fair and J. C. C. Tsai, J. Electrochem. Soc., 124, 1107(1977)
- (14) M. Yoshida, E. Arai, H. Nakamura, and Y. Terunuma, J. Appl. Phys., 45, 1498(1974)
- (15) D. A. Antoniadis and I. Moskowitz, J. Appl. Phys., 53, 6788(1982)
- (16) W. K. Hofker, H. W. Werner, D. P. Oosthoek, and N. J. Koeman, Appl. Phys., 4, 125(1974)
- (17) M. Tamura, T. Ikeda, and N. Yoshihiro, J. Jpn. Soc. Appl. Phys., Suppl. 40, 9(1971)

- (18) B. L. Crowder, J. F. Ziegler, and F. F. Morehead, "Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials," edited by B. L. Crowder (Plenum, New York, 1973), p.267
- (19) A. Chu, Research and Development Technical Report, No. ECOM-77-2684-1, June 1977
- (20) R. W. Bicknell, Proc. of the European Conference on Ion Implantation, Reading (Peregrinus, Stevenage, England 1970), p.57

第5章 イオン注入したBの注入損傷に基づく増速拡散^{(1),(2)}

5. 1 序言

第4章で述べたように、 10^{13} cm^{-2} 程度以上の注入量でイオン注入したBは、アニール初期に、イオン注入損傷に基づく増速拡散が起き、分布形状が広がる。このイオン注入損傷に基づく増速拡散 (Radiation Enhanced Diffusion: RED) については、これまでにいくつかの報告がなされている⁽³⁾⁻⁽⁸⁾が、その現象を記述する際の基本となるBの拡散係数の定量的な扱いはなされていない。従って、REDの機構に関してもはっきりとした説明はなされていなかった。微細なLSIを実現するためには、非常に浅い不純物層が必要とされており、アニールのごく初期に起きるREDによる不純物の再分布は、LSI製作への応用という観点からも重要な問題である。そのためにはREDを定量的に解明し、その機構を明らかにすることが重要となる。

本章では、Siにイオン注入したBのREDのアニール時間依存性、アニール温度依存性およびイオン注入条件依存性を調べた結果を述べる。注入量は、主として 10^{14} cm^{-2} の中濃度領域のイオン注入について調べた。REDはアニールのごく初期段階で起きるので、その時間依存性は通常の電気炉を用いたアニールでは調べることはできない。そのため、秒単位のアニールができるランプ加熱による急速アニール (ランプアニール、Rapid Thermal Annealing: RTA) を用いた。本実験では、SIMSによるBの濃度分布測定結果から、REDの拡散係数を評価した。そして、アニールの進行とともに急激に変化する拡散係数を実験値から評価する手法を導出し、拡散係数の時間依存性、温度依存性、イオン注入時の注入エネルギー依存性を明らかにした。さらに、それらの結果からREDの機構について考察を加えた。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 ランプアニール

本章では、極めて短時間の拡散現象を調べるために、ランプアニールを用いた。

タングステンハロゲンランプを光源としたランプアニール装置を用いて、窒素雰囲気中でアニールを行った。実験に用いた装置では、温度の制御はSiの薄片に取り付けた熱電対で行っている。図5. 1に、アニール温度が900℃、アニール時間が30秒のときの温度-時間特性の一例を示す。図に示すように、昇温速度は約80℃/秒、降温速度は約50℃/秒であり、急速な熱処理がなされていることがわかる。

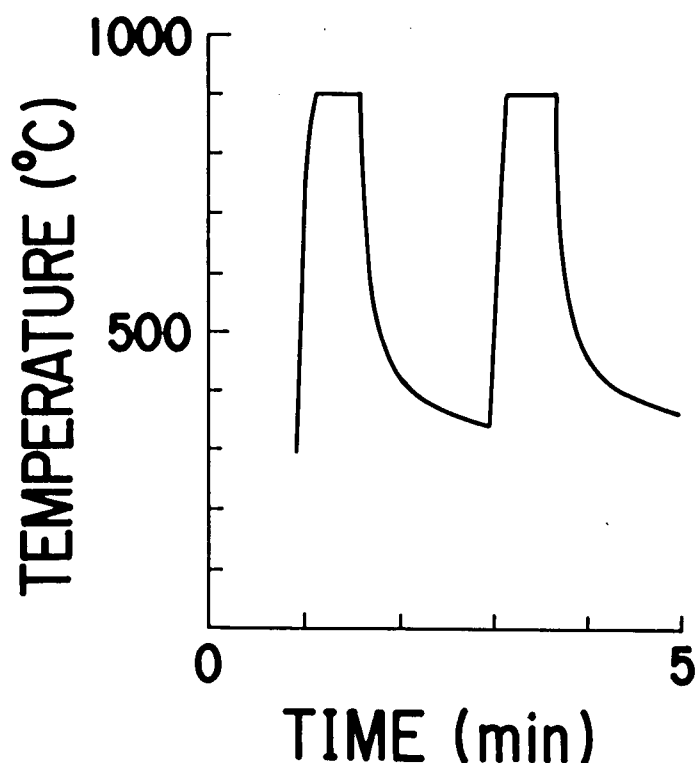


図5. 1 ランプアニールの温度-時間特性の例

5. 2. 2 実験手順

用いたSi基板は、CZ、N型、面方位(100)、比抵抗が7~14Ωcmのものである。このような基板に、25~150keVの注入エネルギー、注入量 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の条件で、Bをイオン注入した。イオン注入は、チャネリング

を最小にするために、 8° off、 30° rot.で行った。次に、アニール温度 $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、アニール時間 $5 \sim 150$ 秒の条件で、窒素雰囲気でランプアニールを行った。なお、比較のために、電気炉でのアニールも行った。以上のような処理をした後、SIMSによりBの深さ方向の濃度分布を測定し、Bの拡散係数を評価した。

5. 3 実験結果および考察

5. 3. 1 アニール時間依存性

ここでは、 150 keV 、 $1 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ の条件でイオン注入したBのREDのアニール時間依存性について調べた結果を述べる。図5. 2は、 900°C でのランプアニール後のB濃度分布測定結果である。破線は注入直後の分布を表し、実線および一点鎖線はアニール後の分布を表す。測定した分布形状はほぼガウス分布に近いことから、拡散係数は深さ方向に一定であることが予想される。図5. 2から、Bの分布形状は、30秒程度以内のアニールのごく初期に拡がり、30秒程度以上のアニールを行ってもそれ以上変化しないことがわかる。図5. 3に、 900°C アニールにおける、Bのピーク濃度 N_p のアニール時間依存性を示す。 N_p はアニール時間の増加とともに減少し、30秒程度以上で一定値となる。 N_p が小さくなるということは、拡散のために分布形状が拡がることを示す。また、 900°C 、30分の電気炉アニール後の N_p は、図5. 3のアニール時間30秒以上の一定値に一致することを確認した。以上のことから、REDはアニール時間の増大とともに減少し、 900°C においては30秒程度で消えることがわかった。

次に、拡散係数は深さ方向に一定であると仮定して、測定した濃度分布からBの拡散係数を求めた。初期分布をガウス分布で近似し、第3章(3. 1)式を用いて拡散係数を求めた。電子線やプロトン照射中の増速拡散現象のような場合(9)-(11)には定常状態が実現されるが、本章で調べているREDの場合には定常状態が実現されず、拡散係数はアニール時間とともに大きく変化するので、ここで求めた拡散係数は、実効的な拡散係数 D_{eff} である。すなわち、 D_{eff} は瞬間的な拡散係数 D を時間平均したものである。初期分布(注入直後の分布)は、図

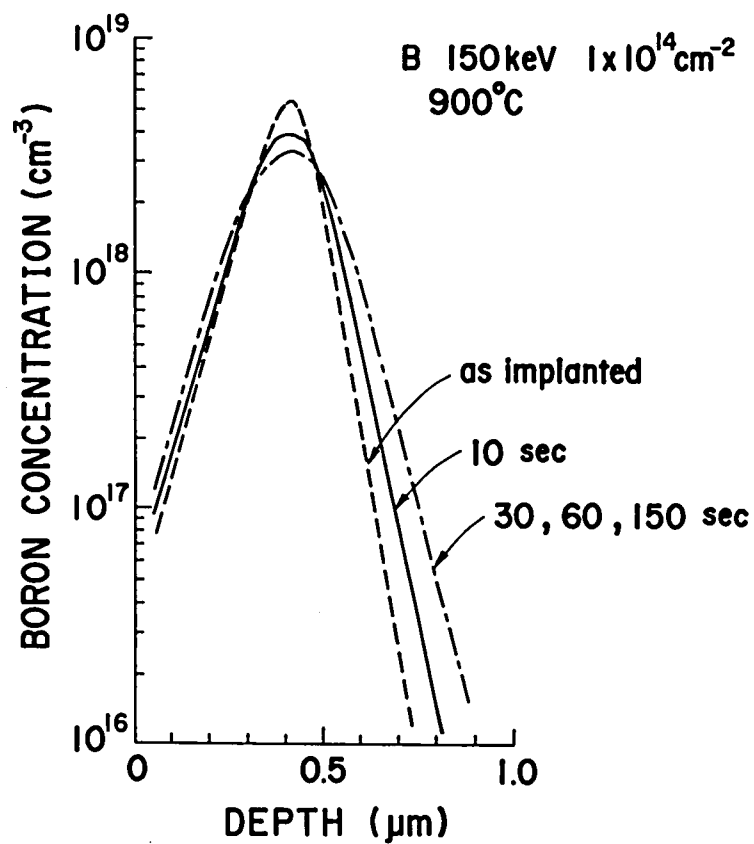


図 5. 2 900°C でのランプアニール後の B 濃度分布

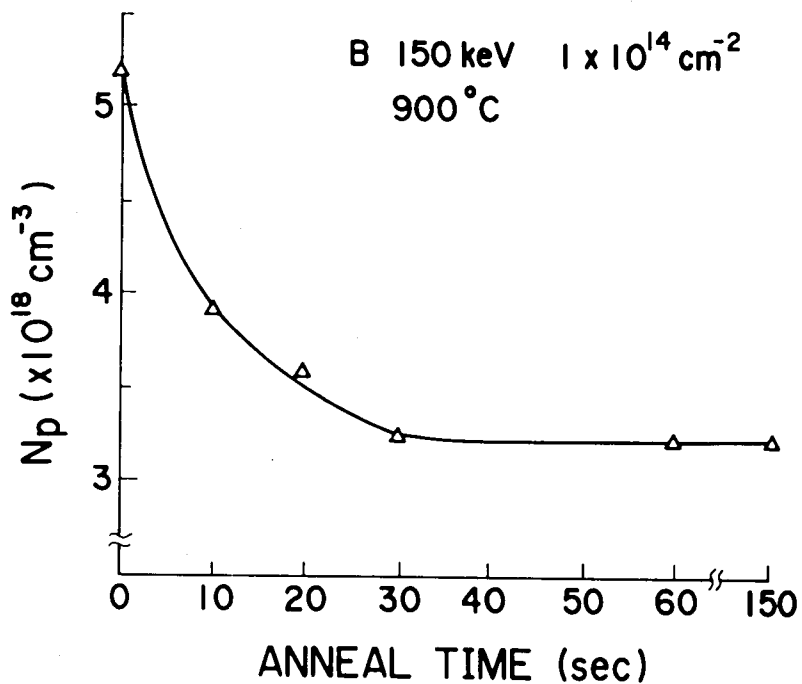


図 5. 3 ピーク濃度のアニール時間依存性 (900°C)

5. 2に示すように、厳密にいうとガウス分布からややずれている。そのため、 D_{eff} を求める際のガウス分布近似の誤差の影響を、実測した注入直後の分布を初期分布とした再分布の計算機シミュレーション（差分法によるシミュレーション）を行うことにより評価した。図5. 4はアニール条件が900℃、30秒に対して、シミュレーション結果と実測値の比較を示すものである。実線はシミュレーション結果を表し、○印は実測値を表す。シミュレーションにおいては、初期分布としては実測した注入直後の分布を用い、拡散係数は、前述のガウス分布近似法（（3. 1）式を用いる方法）から求めた D_{eff} を用いた。図に示すように、シミュレーション値と実測値は非常によく一致している。この結果から、初期分布をガウス分布で近似して D_{eff} を求めるガウス分布近似法によっても、正しい D_{eff} を求めることができることがわかる。また、図5. 4の結果は、拡散係数が深さ方向に一定であるとした仮定が正しいことを示している。このようにして求

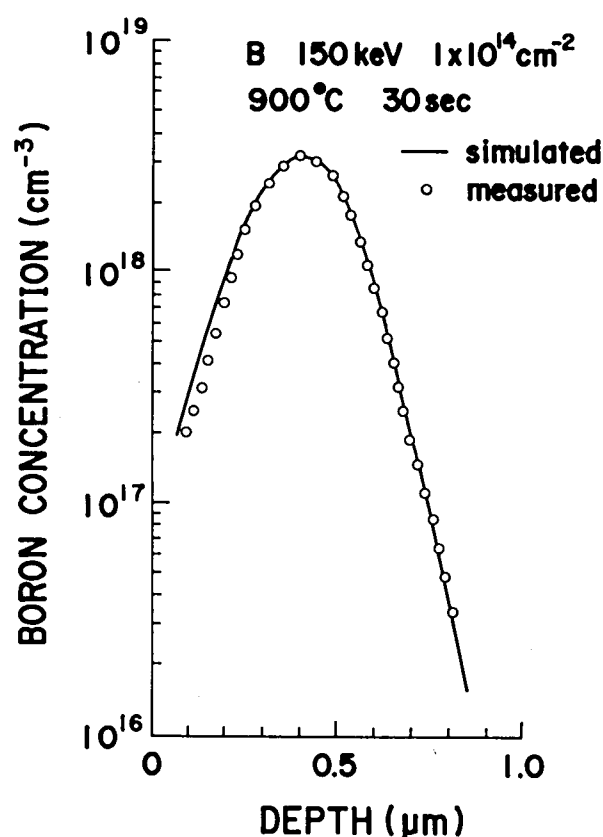


図5. 4 B濃度分布の実測値とシミュレーション値との比較

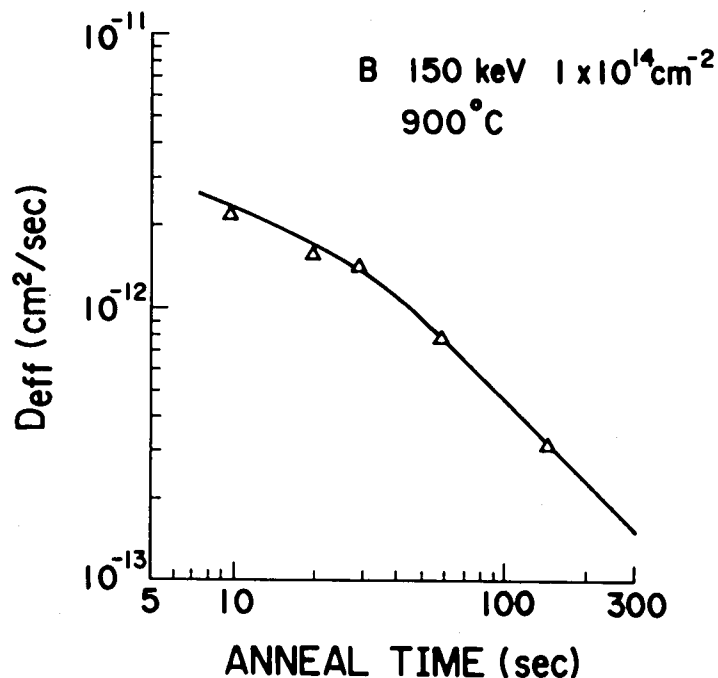


図5. 5 900℃での D_{eff} のアニール時間依存性

めた、900℃における D_{eff} のアニール時間依存性を図5. 5に示す。アニール初期の D_{eff} は $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ のオーダーであり、真性拡散係数 D_i の 10^3 倍にも達する。

REDはイオン注入によって導入された点欠陥によって起こると考えられている。REDの原因となる点欠陥の濃度はアニールの進行とともに減少するが、アニール時間 t に対して、 $\exp(-t/\tau)$ の形で減少すると仮定する。拡散係数は拡散現象に関与する点欠陥の濃度に比例するので、時間 t での瞬間的な拡散係数 D は次式のように表される。

$$D(t) = D_i + D_0 \exp(-t/\tau) \quad (5.1)$$

ここで、

D_i : 真性拡散係数

D_0 : $t = 0$ でのREDの拡散係数

τ : REDの原因となる点欠陥のライフタイムである。

(5. 1) 式から、実効的な拡散係数 D_{eff} は次のように表される。

$$D_{eff}(t) = \int_0^t D(t_1) dt_1 / t \quad (5. 2)$$

$$= D_i + (\tau D_0 / t) \{1 - \exp(-t / \tau)\} \quad (5. 3)$$

(5. 3) 式と D_{eff} のアニール時間依存性の実験値の比較から、 D_0 と τ を求めた。本章で扱うアニール条件では、REDの成分((5. 3)式の第2項)は、真性拡散係数の成分((5. 3)式の第1項)よりも圧倒的に大きいので、

(5. 3) 式の第1項は第2項に比べると無視できる。また、 t が τ よりも十分大きい領域では、(5. 3) 式は次のように表される。

$$D_{eff}(t) = D_i + \tau D_0 / t \quad (\text{for large } t) \quad (5. 4)$$

D_i が $\tau D_0 / t$ に比べて無視できる場合には

$$D_{eff}(t) = \tau D_0 / t \quad (\text{for large } t) \quad (5. 5)$$

となる。

図5. 5に示すように、30秒よりも大きい t に対しては、 D_{eff} は t に反比例しており、この領域では(5. 5)式が成立していることがわかる。このようにして、大きい t の領域での実験値から τD_0 の値を求めることができる。図5. 5の結果から、900℃での τD_0 として $4.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ という値が得られた。次に τ と D_0 を独立に求める。図5. 6の実線は、 $\tau D_0 = 4.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ と一定にし、 τ を変化させた(従って、 D_0 も変化する)ときの、 D_{eff} の t 依存性の計算値である。また、図5. 6の△印は実験値を表す。この図から、実験値

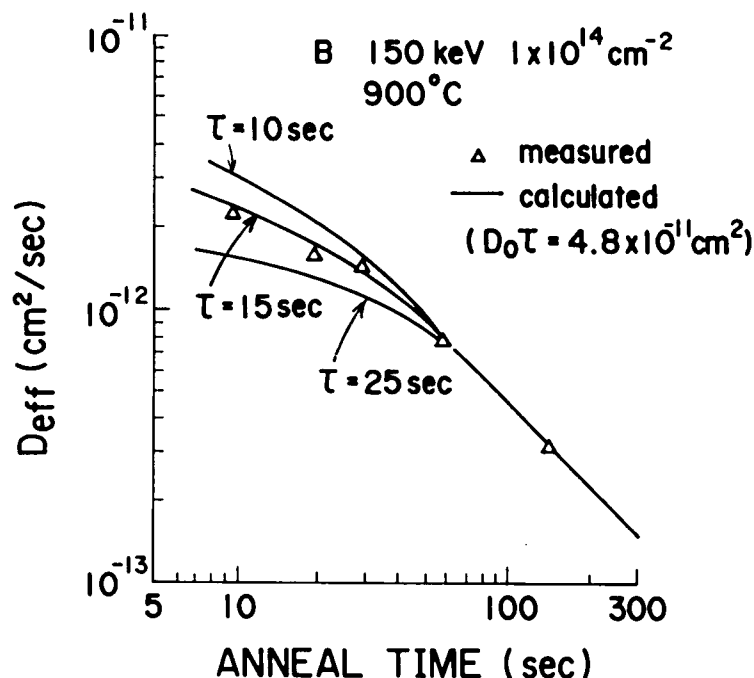


図5. 6 D_{eff} のアニール時間依存性の計算値と実測値の比較

は、 $\tau = 15 \text{ sec}$ としたときの計算値に一致していることがわかる。図に示す実験値と計算値の一致は、拡散係数が $\exp(-t/\tau)$ の形で時間とともに減少するという仮定が正しいことを示している。このようにして、900°Cでの値として、 $\tau = 15 \text{ sec}$ 、 $D_0 = 3.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ が得られた。

5. 3. 2 アニール温度依存性

図5. 7に、150 keV、 10^{14} cm^{-2} の条件でイオン注入したBのピーク濃度 N_p の実測値を、アニール時間の関数として種々の温度に対して示す。900°Cの場合と同様に、 N_p はアニール初期に減少し、ある時間の後一定値になる。本実験の条件では、通常の拡散（真性の拡散）は分布形状に影響を与えない。図5. 7から、高温ほど短時間で N_p が変化しなくなる、すなわち高温ほど速くREDが消えることがわかる。また、変化しなくなった後の N_p の値、すなわちREDが消えた後の N_p の値は、高温ほど大きいことがわかる。これは、高温の方がREDに

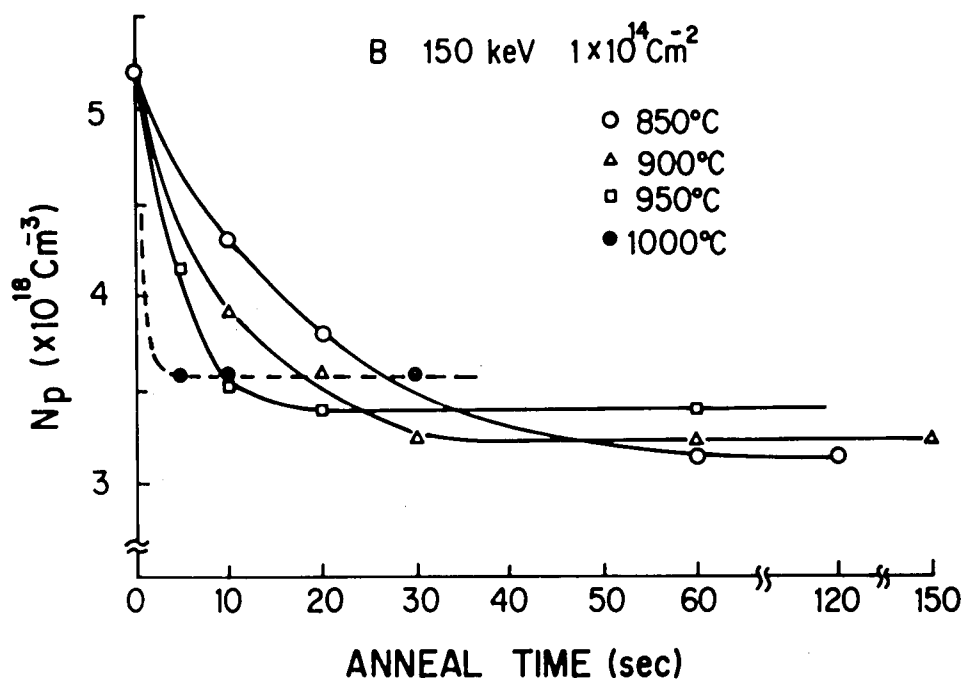


図 5. 7 種々の熱処理温度に対するピーク濃度のアニール時間依存性

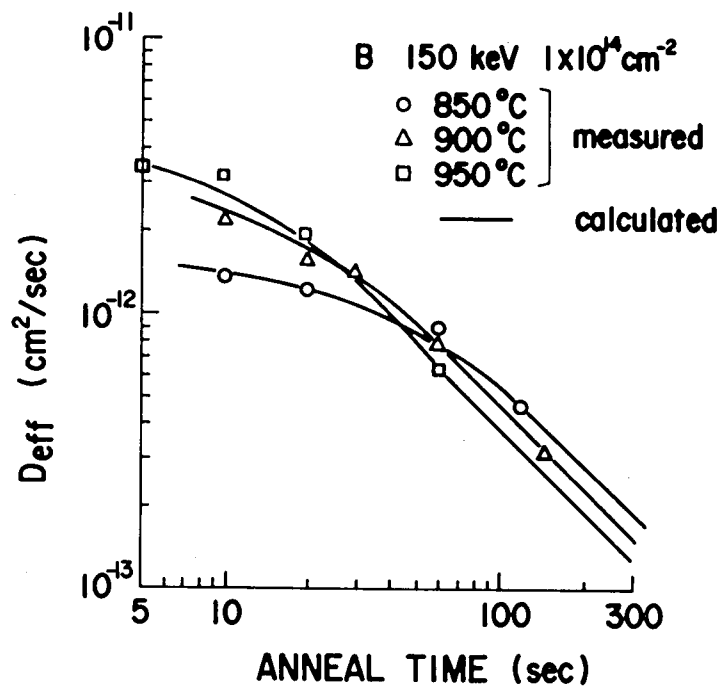


図 5. 8 種々の熱処理温度に対する D_{eff} のアニール時間依存性

よる分布の拡がりが小さいことを意味している。すなわち、通常の拡散が分布形状に影響を与えない範囲であれば、高温でアニールする方が急峻な分布を得ることができる。通常の拡散現象から考えると一見矛盾するようなこの結果の機構については、後で考察する。

種々の温度に対する D_0 のアニール時間依存性を、図 5. 8 に示す。5. 3. 1 で述べた方法により D_0 および τ を求めた。図の実線は、(5. 3) 式による計算値を表すが、実験値と計算値はよく一致している。このようにして求めた D_0 と τ を温度の逆数に対してプロットしたものを、図 5. 9 に示す。図には比較のために、真性拡散係数 D_i も併せて示す。図に示すように、 D_0 と τ はアレニウス型の温度依存性を示し、それぞれ、次のように表される。

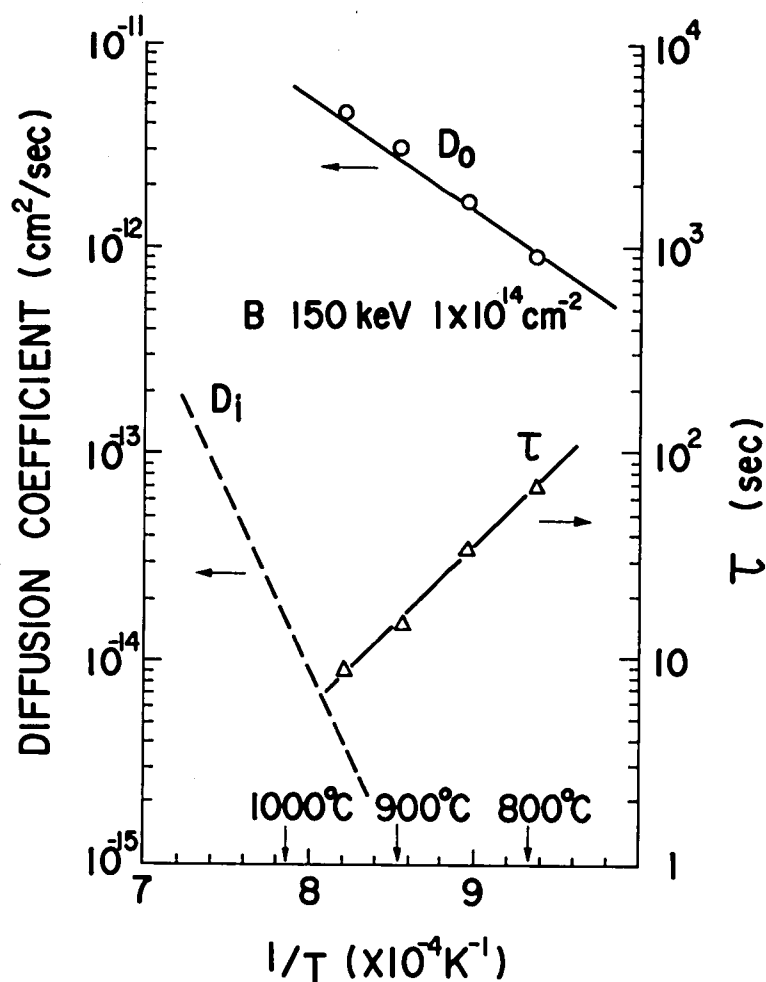


図 5. 9 D_0 および τ の温度による変化

$$D_0 = 1.4 \times 10^{-7} \exp(-1.1 \text{ eV} / kT) \quad [\text{cm}^2 / \text{sec}] \quad (5.6)$$

$$\tau = 2.9 \times 10^{-6} \exp(1.57 \text{ eV} / kT) \quad [\text{sec}] \quad (5.7)$$

図からわかるように、 D_0 の活性化エネルギー(1.1 eV)は D_i の活性化エネルギー(3.47 eV)よりも、小さい。

以上の結果をもとに、REDの機構について若干の考察を加える。まず最初に、通常の拡散機構について述べる。窒素雰囲気のような非酸化性雰囲気における通常のBの拡散は、熱平衡状態で存在する原子空孔による機構⁽¹²⁾⁻⁽¹⁵⁾が支配的である⁽¹⁶⁾。温度の増大とともに拡散係数は増加するが、これは、温度の増大とともに熱平衡状態で存在する原子空孔の濃度が増大することと、空孔B対が移動しやすくなることの両方の効果による。すなわち、通常の拡散においては、拡散係数の活性化エネルギー E_a は次式で表される⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾。

$$E_a = E_f + E_m \quad (5.8)$$

ただし、

E_f : 空孔の生成エネルギー

E_m : 空孔B対の移動エネルギー

である。

空孔の生成エネルギー E_f としては、 $E_f = 2.35 \text{ eV}$ という値が報告されている^{(13), (17)}。 D_i の活性化エネルギーは3.47 eVであるので、(5.8)式から、 $E_m = 1.12 \text{ eV}$ が求まる。一方、本章で扱っているREDの場合には、点欠陥は、イオン注入時に導入されたダメージに起因するものであるから、 $t = 0$ での濃度は温度に依存しないはずである。すなわち、REDの場合には、生成エネルギー E_f は0と考えられる。従って、REDの活性化エネルギーは、拡散種の移動エネルギーに等しくなる。(5.6)式に示すように、REDの活性化エネルギーは1.1 eVである。この値は、上で述べた空孔B対の移動エネルギーに一致して

おり、REDの原因となる点欠陥は、原子空孔であることが明らかとなった。

(5. 6)、(5. 7)式に示すように、温度の上昇に伴い、 τ は減少し D_0 は増大する。そして、 τ の減少の割合の方が D_0 の増大の割合よりも大きい。このために、REDによる最終的な分布の拡がりは、高温の方が小さくなる。つまり、温度の上昇とともに D_0 は増大するが、同時に点欠陥の消える速さが大きくなるために、図5. 7に示すような結果になる。REDによる最終的な拡散距離 L_{d0} は次のように表される。

$$L_{d0} = \sqrt{\tau D_0} \quad (5. 9)$$

(5. 6)、(5. 7)、(5. 9)式より、次式が得られる。

$$L_{d0} = 6.4 \times 10^{-7} \exp(0.24 \text{ eV} / kT) \quad [\text{cm}] \quad (5. 10)$$

(5. 10)式に示すように、 L_{d0} は温度の上昇とともに減少する。

5. 3. 3 イオン注入エネルギー依存性

図5. 10は、 N_p のアニール時間依存性を、種々の注入エネルギーに対して示したものである。注入量は 10^{14} cm^{-2} であり、アニール温度は 900°C である。これらの結果から、5. 3. 1で述べた手法を用いて D_{eff} を求めた。図5. 11に、 D_{eff} のアニール時間依存性を注入エネルギーをパラメータとして示す。この図から、 D_{eff} は注入エネルギーが高い方が大きいことがわかる。図5. 11の結果から D_0 および τ を求めた。このようにして求めた D_0 と τ の注入エネルギー依存性を図5. 12に示す。この図に示すように、 D_0 および τ は、注入エネルギーの増大とともに増加する。 D_0 は $t=0$ での空孔濃度に比例すると考えられるので、 D_0 が注入エネルギーの増大とともに増加することは、 $t=0$ での空孔の濃度が注入エネルギーの増大とともに増加することを示している。

イオン注入により発生する空孔の濃度が、鶴島等⁽¹⁸⁾により計算されている。以下、本節での実験結果と鶴島等の計算結果の比較を行う。鶴島等により計算されているものは、イオン注入直後の値、すなわちアニールが全く行われていない

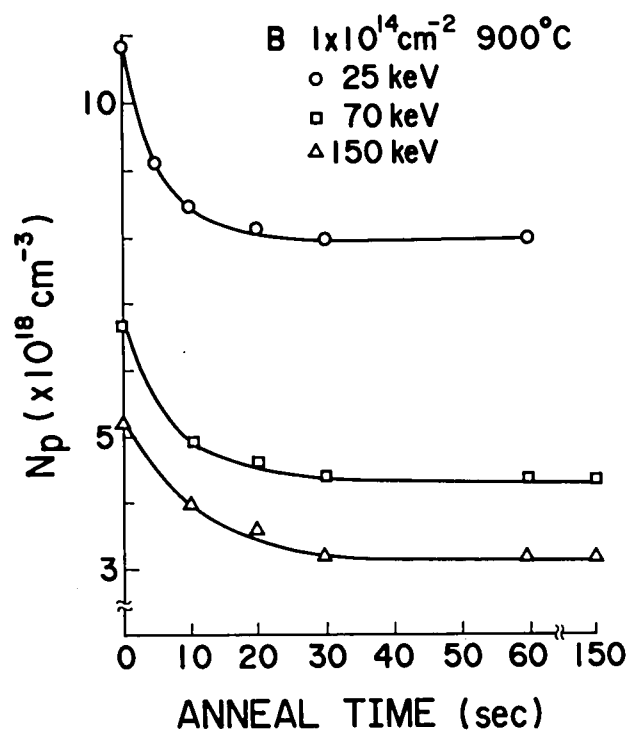


図 5. 1 0 種々の注入エネルギーに対するピーク濃度のアニール時間依存性

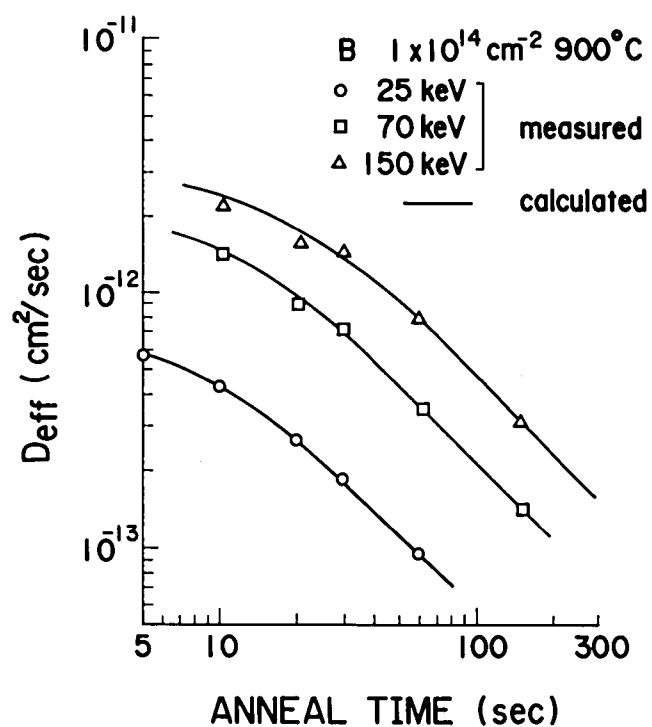


図 5. 1 1 注入エネルギーをパラメータとした D_{eff} のアニール時間依存性

ときの値である。本実験のような通常のイオン注入の場合では、室温でのアニールがなされていると考えられるので、鶴島等の結果と本実験の結果の比較は厳密にいうと正しくないが、注入エネルギーに対する振舞い等の相対的な傾向だけを比較することは、意味あることと考えられる。図5. 13に、鶴島等により計算されたBイオン注入時の全空孔濃度 N_v の注入エネルギー依存性と、本実験で求めた D_0 の注入エネルギー依存性の比較を示す。なお、 N_v と D_0 はそれぞれの150 keVのときの値で規格化している。図に示すように、 $D_0/D_0(150\text{ keV})$ の注入エネルギー依存性は、 $N_v/N_v(150\text{ keV})$ の注入エネルギー依存性によく一致している。この結果からも、REDの原因となる点欠陥は原子空孔であることがわかる。

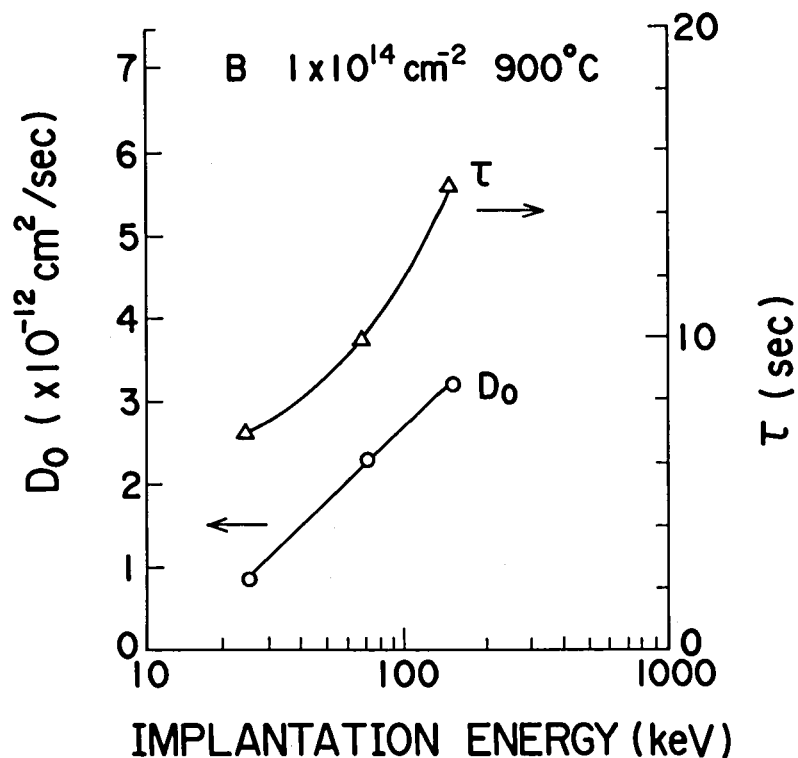


図5. 12 D_0 および τ の注入エネルギー依存性

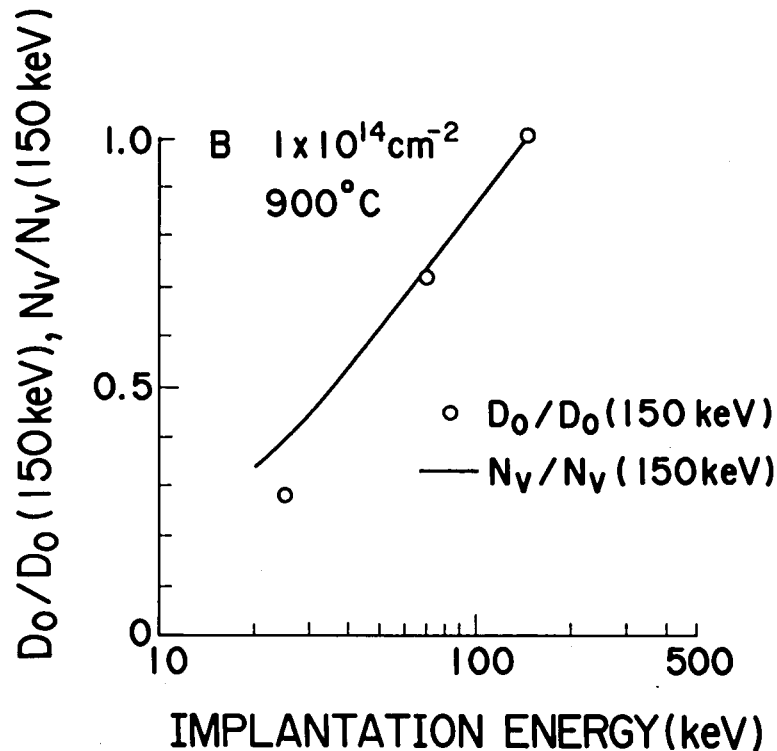


図 5. 1 3 全空孔濃度の計算値と D_0 の注入エネルギー依存性の比較

5. 4 結言

S i にイオン注入した B の注入損傷に基づく増速拡散 (RED) 現象を定量的に調べた。RED はアニールのごく初期に起きる現象のため、ランプアニールを用いた。本章で明らかとしたことを以下にまとめる。

- (1) アニール初期の RED の拡散係数は、通常の拡散係数の 10^3 倍にも達する。
- (2) SIMS による B 濃度分布測定結果から、実効的な拡散係数 D_{eff} を求めた。その結果から瞬間的な拡散係数 D のアニール時間依存性を評価し、RED の拡散係数 D は $D_0 \exp(-t/\tau)$ の形で表されることを明らかにした。ここで、 D_0 は $t = 0$ での拡散係数、 τ は RED の原因となる点欠陥のライフタイムである。
- (3) D_0 および τ の温度依存性を求め、温度の上昇とともに、 D_0 は増加し τ は減少することを見出した。そして、 τ の減少の度合の方が D_0 の増加の度合よりも大きいため、RED による最終的な分布の拡がり、高温の方が小さくなることを明らかにした。

(4) REDの機構について考察した。 D_0 の活性化エネルギーが空孔B対の移動エネルギーに一致することを明らかにし、REDの原因となる点欠陥は原子空孔であることを示した。

(5) REDの注入エネルギー依存性を調べ、 D_0 および τ は注入エネルギーの増加とともに増加することを明らかにした。

参 考 文 献

- (1) M. Miyake and S. Aoyama, J. Appl. Phys., 63, 1754(1988)
- (2) M. Miyake, S. Aoyama, and K. Kiuchi, Extended Abstracts of 172nd Meeting of the Electrochemical Society, p. 980, 1987
- (3) W. K. Hofker, H. W. Werner, D. P. Oosthoek, and H. A. M. deGrefte, Appl. Phys., 2, 265(1973)
- (4) J. Narayan, O. W. Holland, R. E. Eby, J. J. Wortman, V. Ozguz, and G. A. Rozgonyi, Appl. Phys. Lett., 43, 957(1983)
- (5) R. B. Fair, J. J. Wortman, and J. Liu, J. Electrochem. Soc., 131, 2387(1984)
- (6) S. J. Pennycook, J. Narayan, and O.W. Holland, J. Electrochem. Soc., 132, 1962(1985)
- (7) R. Angelucci, P. Negrini, and S. Solmi, Appl. Phys. Lett., 49, 1468(1986)
- (8) A. E. Michel, W. Rausch, P. A. Ronsheim, and R. H. Kastl, Appl. Phys. Lett., 50, 416(1987)
- (9) B. J. Masters and E. F. Gorey, J. Appl. Phys., 49, 2717(1978)
- (10) R. L. Minear, D. G. Nelson, and J. F. Gibbons, J. Appl. Phys., 43, 3468(1972)
- (11) G. J. Dieners and A. C. Damask, J. Appl. Phys., 29, 1713(1958)
- (12) S. M. Hu, Phys. Rev., 180, 773(1969)
- (13) R. N. Ghoshtagore, Phys. Rev. B, 3, 397(1971)
- (14) R. N. Ghoshtagore, Phys. Rev. B, 3, 2507(1971)
- (15) R. N. Ghoshtagore, Phys. Rev. B, 3, 389(1971)
- (16) R. B. Fair, J. Electrochem. Soc., 122, 800(1975)
- (17) R. A. Swalin, J. Phys. Chem. Solids, 18, 290(1961)
- (18) T. Tsurushima and H. Tanoue, J. Phys. Soc. Jpn., 31, 1695(1971)

第6章 浅い p^+n 接合の形成と超微細 MOSFET 製作への応用⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾

6. 1 序言

高性能 LSI 開発のためには、微細な高性能 MOSFET の実現が重要な課題である。よく知られているように、チャネル長が短くなると、いわゆる短チャネル効果のために、閾値電圧の変動、パンチスルー耐圧の低下等、望ましくない結果をもたらす⁽⁵⁾。これらの望ましくない現象を防止した高性能微細 MOSFET を実現するためには、ソース、ドレインとして用いる接合を浅くすることが必要不可欠である⁽⁶⁾。

本章では、超微細 MOSFET 実現に必要な、極めて浅い接合形成について検討した結果を述べる。CMOS LSI には n チャネルと p チャネルの両方の型の MOSFET が必要とされている。この内、微細な p チャネル MOSFET に必要な p^+n 接合は、 n^+p 接合に比べると浅い接合化が困難であった。その理由は、 p^+n 接合形成に用いる B の拡散係数が As に比べて大きいこと⁽⁷⁾と、10 keV 程度あるいはそれ以下の低エネルギー B イオン注入ではチャネリングのために分布が深くなる^{(8),(9)}ためである。これらの問題を解決するため、B イオン注入前に Si 表面を Si イオン注入等で非晶質化することによりチャネリングを抑える⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾、ランプ加熱を用いた短時間アニール（ランプアニール）により B の拡散を最小限に抑える⁽¹²⁾⁻⁽¹⁷⁾等の方法が検討されている。しかし、非晶質化すると接合のダイオード特性が劣化することが報告されており⁽¹⁸⁾、またランプアニールと非晶質化を組み合わせた場合のダイオード特性等についての詳細な報告は少なく、超微細 MOSFET に必要な、良好なダイオード特性を持つ接合深さ 0.1 μm 程度の浅い p^+n 接合形成技術は確立されていなかった。

本章では、Si イオン注入による非晶質化、ランプアニールおよび低エネルギー BF_2 イオン注入を用いた浅い p^+n 接合形成技術の検討を行った結果を述べる。まず、接合深さ、シート抵抗、B の深さ方向の濃度分布等の基本的な特性を調べた。次に、接合のリーク電流等のダイオード特性を、接合ダイオードを試作することにより調べた。また、断面 TEM 観察により、非晶質化に伴い導入される結晶欠陥とダイオード特性との関係を調べ、良好なダイオード特性を持つ浅い p^+n 接合形成技術を確立した。

さらに、そのような浅い接合を用いて、超微細 p チャネル MOSFET を試作した結果についても述べる。超微細 MOSFET の製作においては、本論文のこれまでの章で述べたイオン注入技術の高精度化の研究結果を応用した。

6. 2 非晶質化およびランプアニールによる浅い p⁺n 接合の形成

6. 2. 1 実験方法

用いた Si 基板は、CZ、N 型、面方位 (100)、キャリア濃度が約 10^{15} cm^{-3} のものである。Si (^{28}Si) イオン注入により Si 基板表面を非晶質化した。Si イオン注入エネルギーは、40 あるいは 150 keV とし、注入量は $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ とした。このときの非晶質層の深さは断面 TEM により調べた。非晶質化の後、BF₂ を、15 keV、 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ の条件でイオン注入した。ここで、BF₂ を用いた理由は、非常に低いエネルギーの B イオンを得るためである。前述の条件である 15 keV の BF₂ イオン注入は、B のエネルギーに換算すると 3.4 keV となる。非晶質化の効果を調べるために、非晶質化を行わないで、BF₂ イオン注入のみを行ったものについても調べた。なお、イオン注入は、7° off、30° rot. でおこなった。次に、窒素雰囲気中でランプアニールを行った。アニール条件は、950 ~ 1000 °C、15 ~ 30 秒とした。ランプアニール装置は、第 5 章で述べたものと同じである。なお、比較のために電気炉アニールについても調べた。このようにして形成した試料の、シート抵抗を四探針法により、深さ方向の B 濃度分布を SIMS により調べた。また、電気的特性からの接合深さを評価するために、34 分の角度で斜め研磨した試料を用いて、拡がり抵抗の深さ方向分布を測定した。Si 表面の位置を正確に測定するために、表面に 2000 Å 程度の CVD SiO₂ 膜を堆積した後、斜め研磨をおこなった。このようにすることにより、拡がり抵抗の測定値から、Si / SiO₂ 界面を精度よく決定することができる。

6. 2. 2 実験結果および考察

図 6. 1 に、拡がり抵抗法により測定した接合深さのアニール時間依存性を示

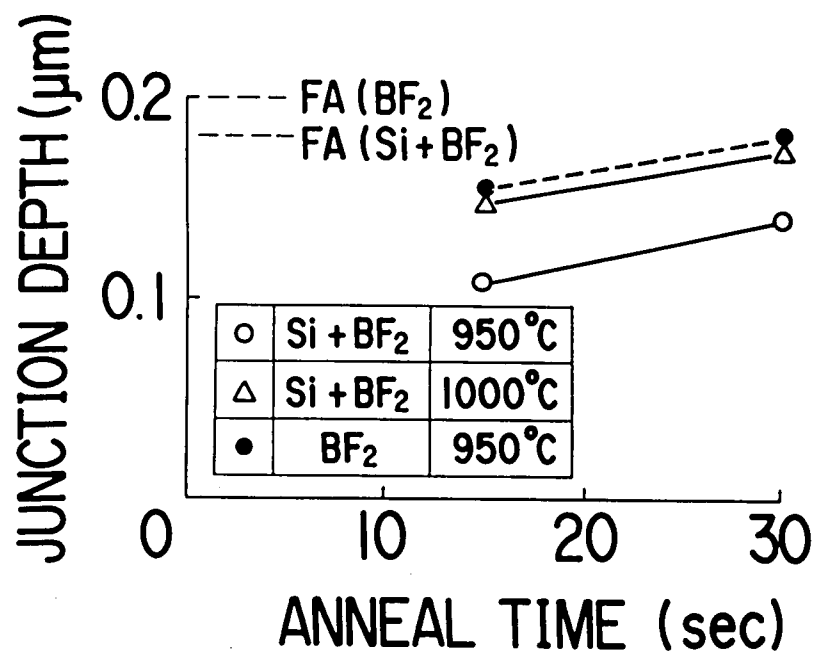


図 6. 1 接合深さのアニール時間依存性

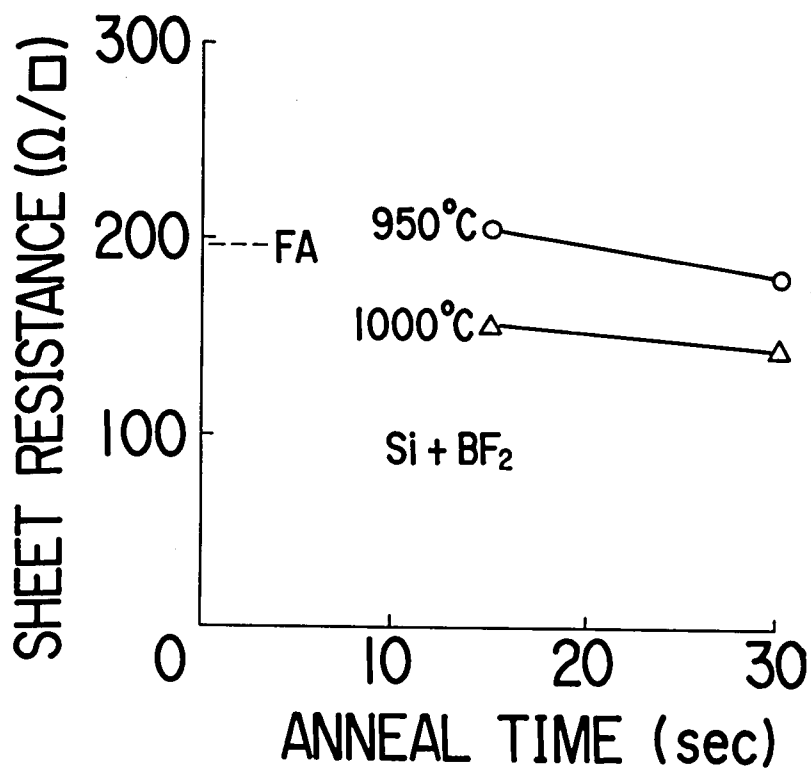


図 6. 2 シート抵抗のアニール時間依存性

す。○印と△印は、非晶質化した試料をそれぞれ950℃および1000℃でランプアニールした後の結果を表す。●印は、非晶質化しなかった試料の950℃での結果である。また、“FA”と表記してある破線は、900℃、30分の電気炉アニールの結果を表す。非晶質化のためのSiの注入エネルギーは、40 keVと150 keVの2種類について調べたが、注入エネルギーの違いによる差は見られなかった。なお、以後本節で述べる、シート抵抗、深さ方向のB濃度分布に関しても、注入エネルギーの違いによる差異は見られなかった。図6. 1に示すように、非晶質化し950℃、15秒のランプアニールを行うことにより、接合深さ0.11 μmの浅いp+n接合が得られることがわかる。これに対して、非晶質化しなかったものは、同じアニール条件でも、接合深さが0.15 μmと深くなる。これは、後でB濃度分布測定結果に示すように、BF₂イオン注入時のBのチャネリングのためである。また、900℃、30分の電気炉アニールを用いた場合、非晶質化しないとき0.2 μm、非晶質化しても0.18 μmと、接合は深くなる。これは、アニール時にBが拡散するためである。図6. 2に、シート抵抗の測定結果を示す。ランプアニールに対してはアニール時間依存性の形で示す。破線は、900℃、30分の電気炉アニールの結果を表す。図に示すように、先ほど述べた0.11 μmの浅い接合のシート抵抗は205 Ω/□であり、非晶質化した後電気炉アニールを行った接合のシート抵抗は195 Ω/□である。このように、非晶質化した後ランプアニールを行ったものは、非晶質化した後電気炉アニールを行ったものに比べて、接合深さはかなり浅くなるにもかかわらず、シート抵抗はほとんど同程度の値が得られる。これは、ランプアニールの方が、アニール温度が高いことに起因していると考えられる。すなわち、ランプアニールは短時間アニールのために拡散を抑えることができるので、電気炉アニールに比べて高温処理が可能となり、高い固溶度を実現できる。また、同じランプアニール条件で比べると、非晶質化したものとそうでないもののシート抵抗の値には差異は見られない。後のB濃度分布測定結果に示すが、両者の分布の差は、濃度の比較的低い部分で見られ、濃度が高い部分では差異はない。抵抗値は、主として濃度が高い部分で決定されるので、前述のような結果になると考えられる。以上述べたように、非晶質化とランプアニールを用いることにより、極めて浅く、かつ、抵抗値は電気炉アニールと同等な接合が得られることがわかった。

図 6. 3 は、注入直後の B 濃度分布測定結果を示すものである。実線は非晶質化した場合を表し、破線は非晶質化しなかった場合を表す。図に示すように、非晶質化したものは、ほぼガウス分布となっており、チャネリングによるテイルは見られない。これに対して、非晶質化しなかったものは、チャネリングによるテイルが観測されており、接合が深くなる原因となる。図 6. 4 に、非晶質化した試料の 950℃でのランプアニール後の B 濃度分布測定結果を示す。実線がアニール後の分布であり、破線は注入直後の分布である。図から、950℃でのランプアニールにより B は再分布することがわかる。そして、 $1 \sim 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高濃度領域では、拡散が小さく、分布形状は特異な形となっている。この、高濃度領域での B 拡散係数の低下は電気炉アニールでも報告されており、B の析出、あるいは Si、N 等との化合物形成に関係すると考えられている⁽¹⁹⁾。図か

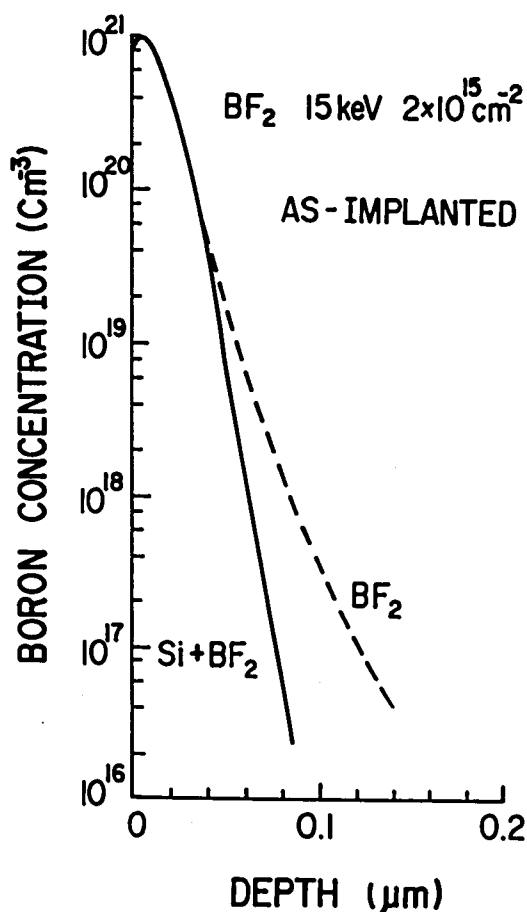


図 6. 3 注入直後の B 濃度分布（非晶質化の効果）

らわかるように、 950°C 、15秒のアニールによるBの移動距離は、 $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 付近の濃度で、約 200 \AA である。この拡散距離の妥当性を調べるために、第4章で述べたB拡散係数の濃度依存性の式（（4.2）、（4.3）式）を用いて、再分布の計算を行った。ただし、高濃度領域での拡散の低下を考慮に入れるために、 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上では、拡散係数は真性拡散係数に等しいとした。そのような計算の結果、 $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 付近の濃度でのBの移動距離は、わずか $30 \sim 40 \text{ \AA}$ であることがわかった。実験値はこれよりもかなり大きい。従って、図6.4に示すアニールによる分布の拡がり、通常の拡散係数では説明できず、第5章で述べたイオン注入損傷に基づく増速拡散現象が関係しているものと考えられる。しかし、ここに示したような高濃度領域での、REDを含んだ拡散の取り扱い是非常に複雑であり、今後の研究課題である。

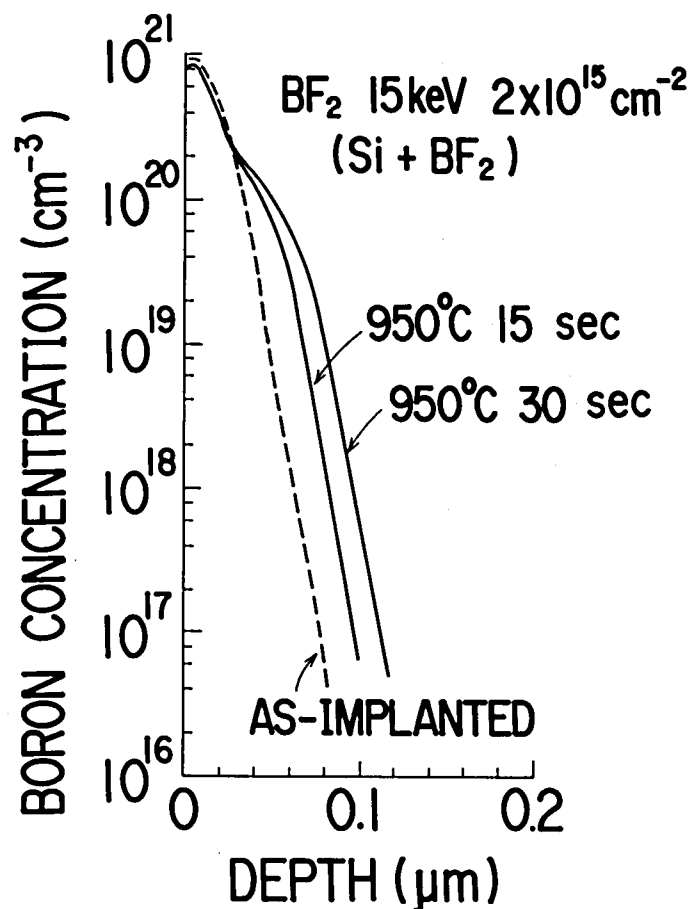


図6.4 ランプアニール後のB濃度分布（非晶質化）

6. 3 接合ダイオード特性と非晶質化に伴う結晶欠陥

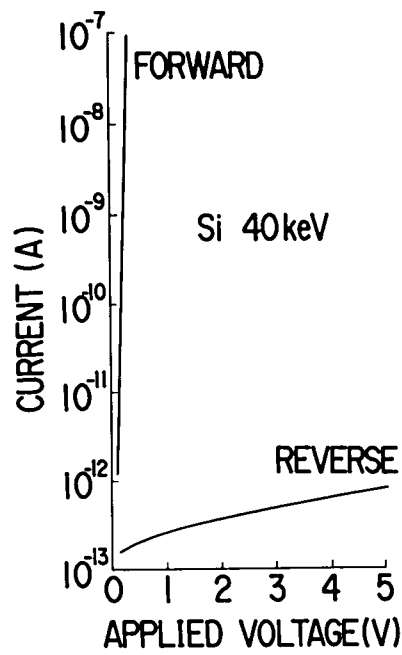
6. 3. 1 実験方法

6. 2 で述べたように、非晶質化とランプアニールにより、極めて浅い p^+n 接合が得られることがわかったが、デバイスへの応用から見たときのもう一つの重要な因子は、リーク電流等のダイオード特性である。ここでは、非晶質化とランプアニールにより形成した極めて浅い p^+n 接合のダイオード特性を調べた。接合ダイオードは、通常の MOS プロセスに準じた工程で製作した。ただし、極めて浅い接合への電氣的なコンタクトは、A1 の突き抜け等の問題があり難しいので、A1 とのコンタクト部分のみの接合の深さを深くした。また、断面 TEM により、非晶質層の深さの評価を行うとともに、結晶欠陥の評価を行った。

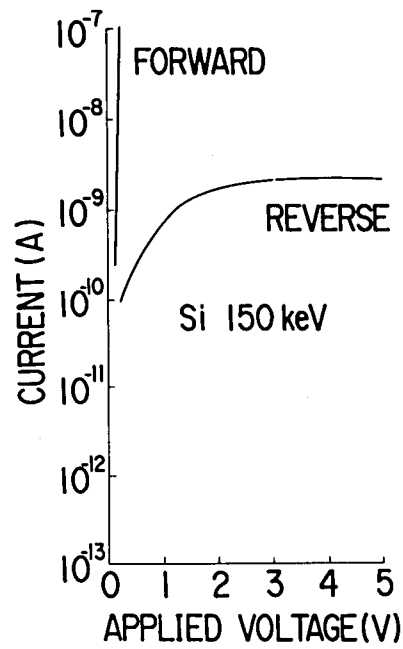
6. 3. 2 実験結果および考察

図 6. 5 に、非晶質化とランプアニールにより形成した、接合深さ $0.11 \mu m$ の p^+n 接合の電流-電圧特性 ($I-V$ 特性) を示す。ダイオードの面積は、 $450 \mu m \times 200 \mu m$ である。図 6. 5 (a) は、非晶質化のための Si 注入エネルギーが $40 keV$ の場合であり、図 6. 5 (b) は $150 keV$ の場合である。 $40 keV$ で非晶質化したものは、 $-5 V$ 印加時のリーク電流は $1 \times 10^{-9} A/cm^2$ と十分小さい。また、順方向特性から求まるダイオードファクタ (n 値) は、 1.0 であり、理想に近いダイオード特性を示している。これに対して、 $150 keV$ で非晶質化したものは、 $-5 V$ 印加時のリーク電流が $2 \times 10^{-6} A/cm^2$ と大きく、また n 値も 1.3 となっており、生成-再結合電流の成分が大きい。表 6. 1 に、種々の条件で形成したダイオードの、 $-5 V$ 印加時のリーク電流をまとめて示す。この表のリーク電流の値は、4 インチウェーハ内のダイオードの測定値の最大値と最小値である。この表から、次のことがわかる。

- (1) 非晶質化を行わない場合には、ランプアニールにより形成したダイオードは、電気炉アニールにより形成したダイオードと同様な良好な特性を示す。
- (2) 非晶質化した場合には、ランプアニール、電気炉アニールにかかわらず、 $40 keV$ で非晶質化したものは良好な特性を示すが、 $150 keV$ で非晶質化したものは大きなリーク電流を示し、ダイオード特性が劣化する。



(a) 4 0 k e V



(b) 1 5 0 k e V

図 6. 5 非晶質化とランプアニールにより形成した浅い p^+n 接合のダイオード特性

表 6. 1 種々の条件で形成したダイオードの - 5 V 印加時のリーク電流

Si Ion Implantation Energy (keV)	Annealing Conditions	Junction Depth(μ m)	Leakage currents at -5 V (nA/cm ²)
4 0	R T A 950°C, 15sec	0. 1 1	1 - 2
4 0	F A 900°C, 30min	0. 1 8	0. 5 - 4
1 5 0	R T A 950°C, 15sec	0. 1 1	2000 - 3000
1 5 0	F A 900°C, 30min	0. 1 8	600 - 2000
————	R T A 950°C, 15sec	0. 1 5	0. 5 - 2
————	F A 900°C, 30min	0. 2 0	0. 5 - 2

高い注入エネルギーで非晶質化したダイオードの特性が劣化することは、これまでも電気炉アニールで報告されている^{(18), (20)}。図6. 5 (a)、(b)に示すような小さいリーク電流を示すダイオードと、大きいリーク電流を示すダイオードは、非晶質化のためのSiの注入エネルギーの違いを除いては全く同じ工程で製作したものである。従って、ダイオード特性の大きな違いは、Siの注入エネルギーの違いに起因していると考えられる。以下、非晶質化に伴う結晶欠陥とダイオード特性との関係について調べた結果を述べる。

図6. 6は、150 keVで非晶質化した試料の、注入直後の断面TEM観察の結果である。この写真に示すように、非晶質層と結晶の界面が明確に観測されており、これから、この条件での非晶質層の深さは3000 Åであることがわかる。

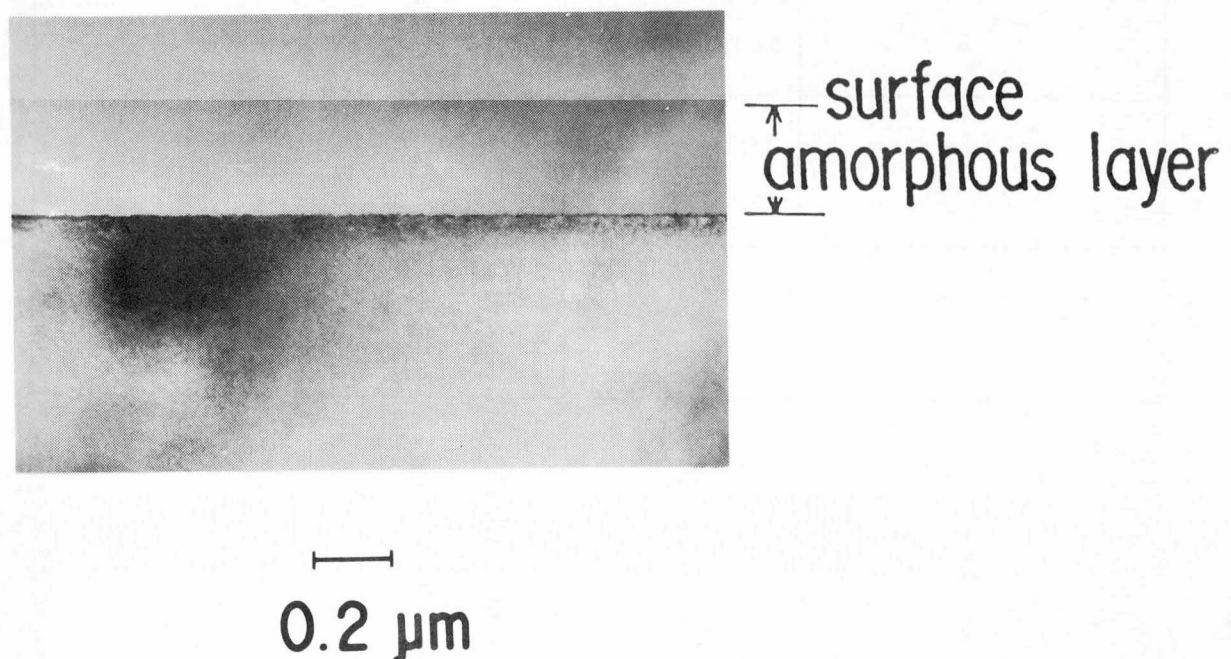


図6. 6 非晶質化した試料の注入直後の断面TEM観察結果

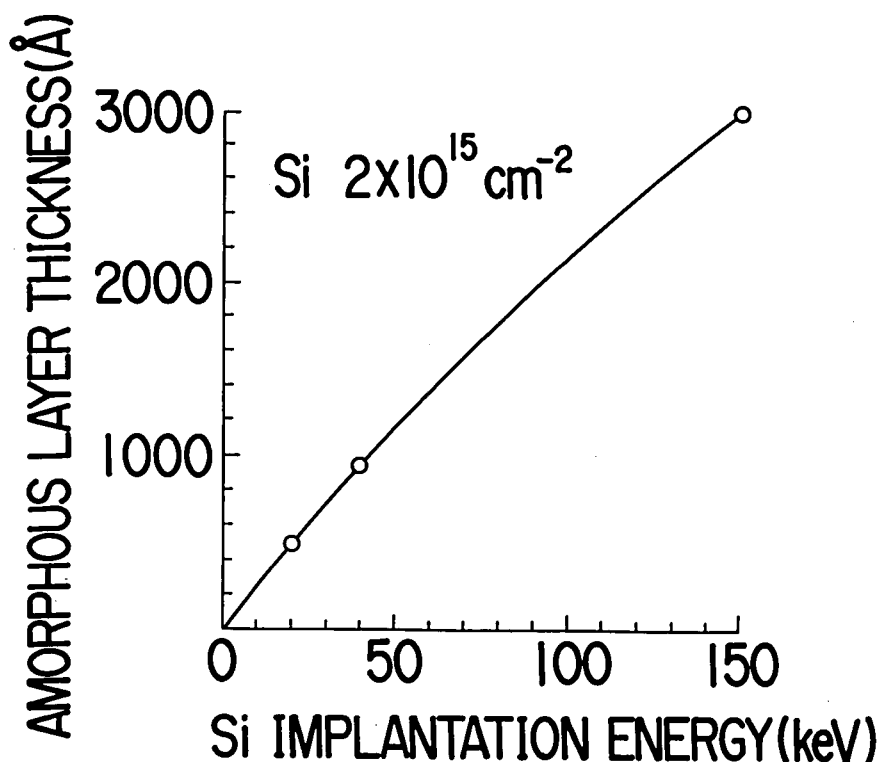
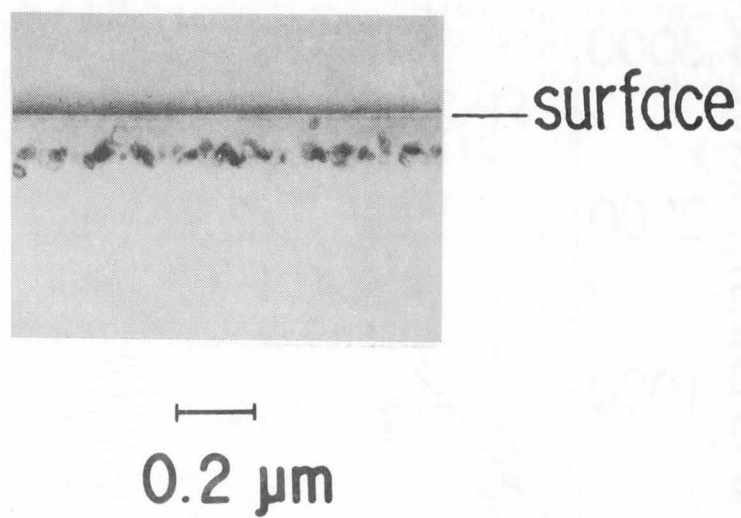
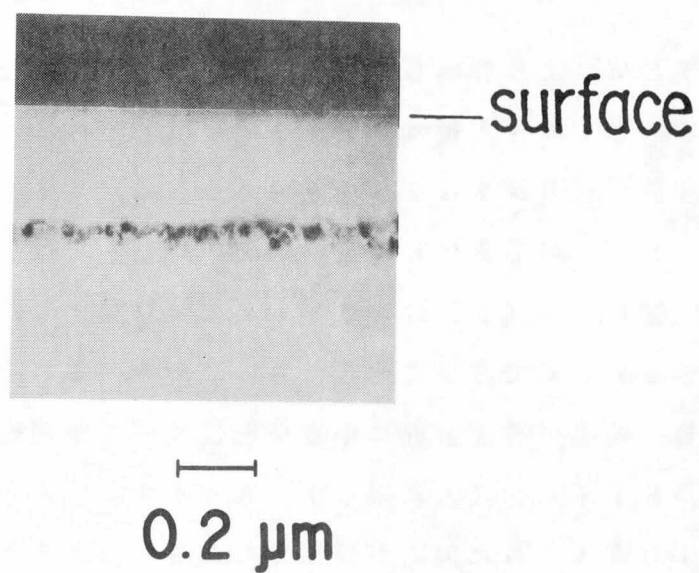


図 6. 7 非晶質層の深さの S i 注入エネルギー依存性

図 6. 7 は、断面 T E M により評価した非晶質層の深さの S i 注入エネルギー依存性を示すものである。S i の注入量は $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ である。40 k e V で非晶質化したときの非晶質層の深さは 950 Å であり、注入エネルギーの増加とともに増加する。図 6. 8 に、非晶質化した後ランプアニールを行った試料の断面 T E M 写真を示す。図 6. 8 (a) は 40 k e V で非晶質化したものであり、図 6. 8 (b) は 150 k e V で非晶質化したものである。これらの写真に示すように、もとの非晶質／結晶の界面付近に小さい転位ループが観察される。この小さい転位ループは、S i イオン注入に限らず、A s イオン注入でも観測されており、イオン注入により導入された欠陥が凝集されたものであると考えられる⁽²¹⁾。ここで、この結晶欠陥（転位ループ）の深さと接合深さの関係を考えると、150 k e V で非晶質化したものの結晶欠陥の深さ（0. 3 μ m）は接合深さ（0. 11 μ m）よりも深い、40 k e V で非晶質化したものの結晶欠陥の深さ（0. 1 μ m）は接合深さ（0. 11 μ m）よりも浅いことがわかる。この違



(a) 4 0 k e V



(b) 1 5 0 k e V

図 6. 8 非晶質化した後ランプアニールを行った試料の断面TEM観察結果

いがダイオード特性の違いを引き起こしていると考えられる。すなわち、図 6. 8 に示す結晶欠陥が接合深さより深く、空乏層中にあるときは（150 keV で非晶質化した場合）、生成-再結合中心として働くので、リーク電流の増大等のダイオード特性劣化の原因となる。一方、結晶欠陥が接合深さより浅く、 p^+ 層中にあるとき、すなわち、空乏層外にあるときは（40 keV で非晶質化した場合）、ダイオード特性に影響を与えず、良好なダイオード特性が得られるものと考えられる。以上述べたように、非晶質化により、良好なダイオード特性を持つ浅い接合を形成するためには、非晶質層の深さが重要な要素となる。良好なダイオード特性を実現するためには、非晶質層の深さは浅くする必要があるが、一方、チャネリングを防止するという目的から考えると、非晶質層は、B イオンが注入される深さまで必要である。この相反する二つの要求を満足させる必要があるが、本章での結果を考えると、図 6. 3 に示すように、注入直後の B 分布にはテイルは見られず、完全にチャネリングは防止されている。これは、40 keV で非晶質化した場合でも、B が注入される深さまで非晶質化されているためである。すなわち、イオン注入直後には、接合深さよりも非晶質層の深さの方が大きい。しかし、その後のランプアニールでわずかに（ $\sim 200 \text{ \AA}$ ）拡散するために、接合深さの方が、結晶欠陥の深さよりわずかに深くなる。このようにして、良好なダイオード特性を持つ極めて浅い p^+n 接合が形成される。

6. 4 極めて浅い p^+n 接合の超微細 p チャネル MOSFET 製作への応用

6. 4. 1 極めて浅い接合を用いた超微細 p チャネル MOSFET の製作

以上述べた極めて浅い p^+n 接合をソース、ドレインとして用い、ゲート長 0.2 μm 領域の超微細 p チャネル MOSFET を製作した。ゲート酸化膜厚は、35 \AA という極めて薄いものを用い⁽²²⁾・⁽²³⁾、ゲート電極はリンドープポリシリコンを用いた。ここで、リンドープポリシリコンを用いた理由は、ゲート酸化膜が極めて薄いため、ポリシリコン中の高濃度不純物がゲート酸化膜を突き抜けて Si 中に侵入しないようにするためである。すなわち、偏析係数の違いにより、P の方が B 等に比べて、薄い酸化膜を突き抜けにくい⁽²⁴⁾ためである。超微細

MOSFETの製作にあたっては、本論文のこれまでの章で述べた研究結果を応用した。すなわち、全てのイオン注入工程において、面チャネリングを防止したイオン注入方法を用い、チャネル部およびフィールド部の不純物濃度分布の設計は、酸化による増速拡散、イオン注入ダメージに基づく増速拡散を考慮して行った。通常のMOSプロセスで用いられるLOCOSプロセスにより、素子間分離領域を形成した後、チャネル部（素子領域）に不純物のドーピングをイオン注入により行った。図6. 9に、チャネル部の正味のキャリア濃度分布を示す。これは、SIMSによる不純物濃度分布の測定結果から、活性化率を1と仮定して求めたものである。基板は、CZ、N型、面方位（100）、比抵抗が1～2 Ωcm のものを用いたが、チャネルドープにより、チャネル部は、図6. 9に示すようなキャリア濃度分布になる。 n^+ ポリシリコンゲートを用いているため、そのままでは、pチャネルMOSFETの閾値電圧は、絶対値が高くなりすぎる。そのため、チャネル部には、図6. 9に示すように、基板とは逆の導電型不純物

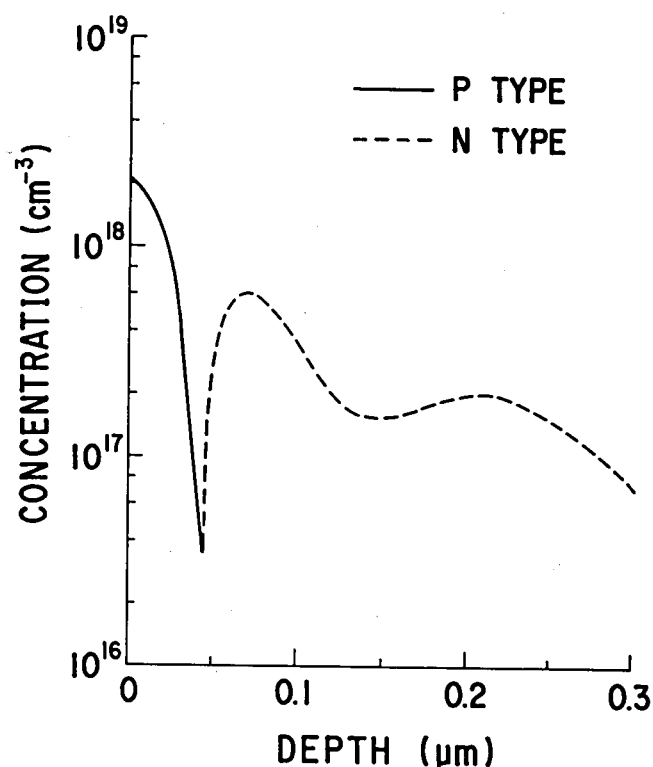


図6. 9 pチャネルMOSFETのチャネル部のキャリア濃度分布

であるBをイオン注入して（これを、カウンタドーピングという）、閾値電圧の低下を図った。また、やや深い場所に、Asをイオン注入し、短チャネルのときに問題となるパンチスルーの抑制を図った。このようなチャネルドーピングの後、乾燥酸素雰囲気、厚さ35 Åの極めて薄いゲート酸化膜を形成した。次に、ゲート電極となるリンドーピングポリシリコンを堆積し、電子ビーム直接描画、ECRプラズマエッチングにより、0.2 μm領域の微細なゲートパターンを形成した。しかる後に、前節までに述べた方法で、極めて浅いソース、ドレイン領域を形成した。非晶質化のためのSiイオン注入および低エネルギーBF₂イオン注入とも、セルフアラインで行った。図6.9に示すように、素子領域は比較的高い濃度のAs（5～7×10¹⁷ cm⁻³）がドーピングされているので、6.3で述べた極めて浅い接合の深さはさらに浅くなる。図6.4から、この場合のソース、ドレインの接合深さを評価すると、約0.08 μmとなる。その後、層間絶縁膜としてCVD SiO₂を堆積し、ゲート電極およびソース、ドレイン領域に窓開けを行った後、Al電極を形成した。最後に、水素と窒素の混合ガス雰囲気中で、400℃、30分の熱処理を行った。

6.4.2 製作した超微細pチャネルMOSFETの特性

図6.10に、製作したMOSFETの断面SEM写真を示す。この写真から、ゲート長が0.18 μmのMOSFETが製作されていることがわかる。また、写真には、ソース、ドレイン領域およびカウンタドーピング層も示されているが、このように、極めて浅い接合が形成されていることがわかる。図6.11は、このゲート長0.18 μmの超微細pチャネルMOSFETのドレイン電流-ドレイン電圧特性を示すものである。ゲート幅は50 μmで、ゲート電圧は0～-2 Vまで、0.2 Vおきに印加している。図6.11に示すように、ゲート長0.18 μmの超微細素子がパンチスルーを起こすことなく動作していることがわかる。この素子の閾値電圧は、ドレイン電圧が-0.1 Vのとき、-0.64 Vであった。また、飽和領域の相互コンダクタンスの最大値として、280 mS/mmという非常に大きな値が得られた。この値は、これまでに報告されている値⁽²⁵⁾に比べて3倍近く大きい値であり、微細なMOSFETを実現できたことにより、高性能化が達成されている。このように、非晶質化とランプアニールに

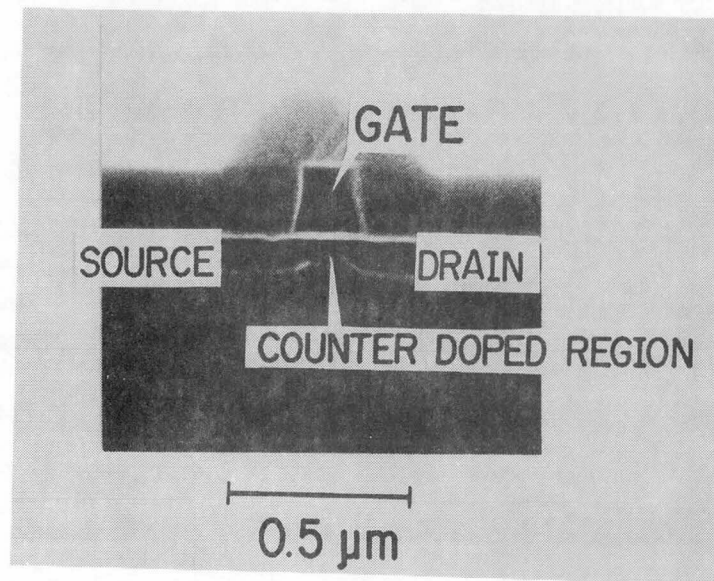


図 6. 10 超微細 MOSFET の断面 SEM 写真

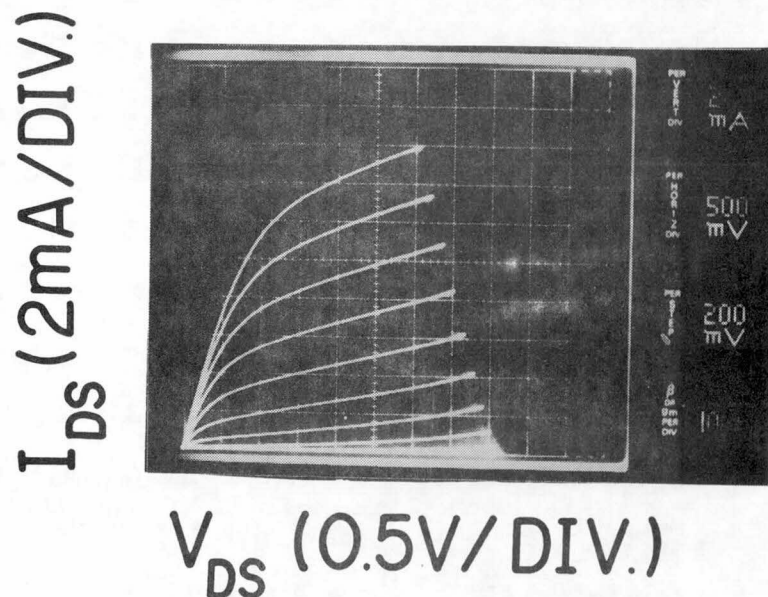


図 6. 11 ゲート長 $0.18 \mu\text{m}$ の p-MOSFET のドレイン電流－ドレイン電圧特性（横軸：ドレイン電圧 (0.5V/div) 、縦軸：ドレイン電流 (2mA/div) ）

より形成した極めて浅いソース、ドレイン接合を用いることにより、ゲート長が $0.2\ \mu\text{m}$ 領域の超微細 p チャンネル MOSFET を得ることができた。

図 6. 12 は、閾値電圧のゲート長依存性を、ソース、ドレインの接合深さをパラメータとして示したものである。ここで、 $0.13\ \mu\text{m}$ の接合は、非晶質化を行わないで形成したもの、 $0.21\ \mu\text{m}$ の接合は、非晶質化を行わないで電気炉アニールを行ったものである。図に示すように、ゲート長が短くなるにつれて短チャネル効果のために閾値電圧が低下するが、ソース、ドレインの接合深さが浅い方が、ゲート長の小さな素子まで閾値電圧の変動が小さいことがわかる。すなわち、非晶質化とランプアニールにより形成した極めて浅い接合を用いることにより、短チャネル効果を低減でき、ゲート長 $0.2\ \mu\text{m}$ 領域の超微細 p チャンネル MOSFET を実現できることが明らかとなった。

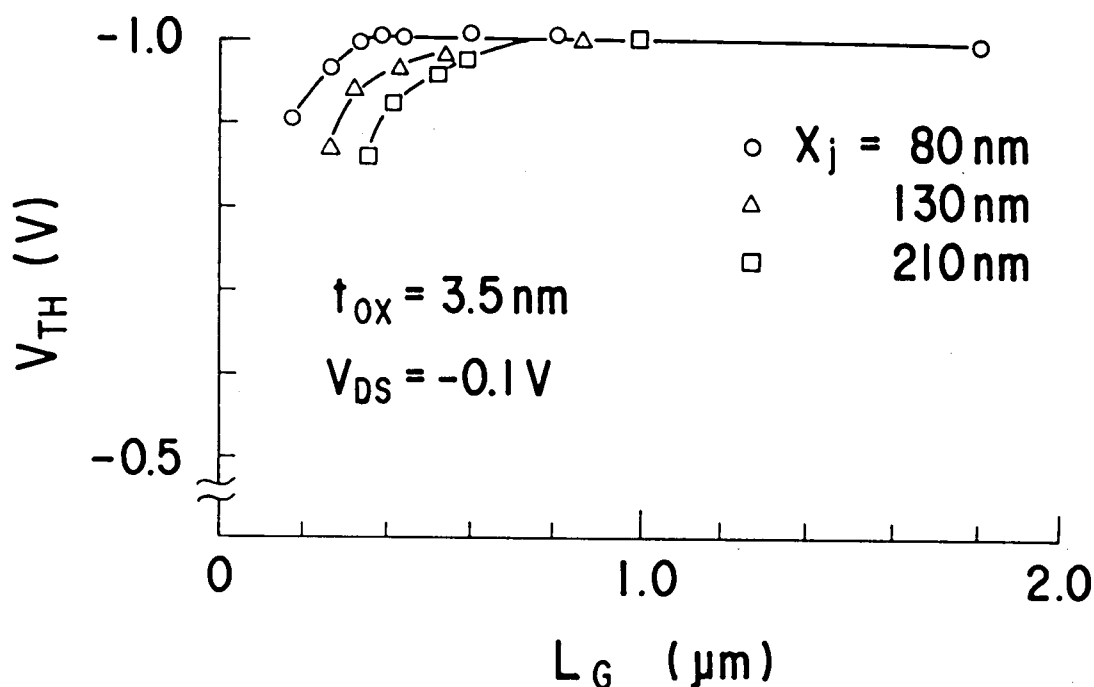


図 6. 12 ソース、ドレインの接合深さをパラメータとした閾値電圧のゲート長依存性

6. 5 結言

微細CMOSLSI開発の鍵となる微細pチャネルMOSFETを実現するために必要な、浅い p^+n 接合形成技術について検討するとともに、本論文でのイオン注入による不純物分布制御の高精度化の研究結果を超微細MOSFET製作に応用した。本章での結果を以下にまとめる。

(1) Siイオン注入により、Si基板表面を予め非晶質化することにより、Bイオン注入時のチャネリングを防止することができ、浅い接合を形成できる。ここでは、Siイオン注入による非晶質化、低エネルギーBF₂イオン注入、ランプアニールにより、接合深さ0.11 μ mの浅い接合を形成することができた。

(2) 非晶質化を用いて形成した接合は、Si注入エネルギーが低いときには、リーク電流が $1 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ (-5 V)、n値が1.0という良好なダイオード特性を示す。これに対して、Si注入エネルギーが高くなると、リーク電流の増大等ダイオード特性が劣化する。

(3) 断面TEM観察により、非晶質化により導入される結晶欠陥を評価した。その結果、アニール時に、もとの非晶質と結晶の界面付近にできる結晶欠陥が接合深さより深い場合にダイオード特性が劣化し、そうでない場合には良好なダイオード特性を示すことを明らかにした。これは、結晶欠陥が空乏層中にあるときは、生成-再結合中心として働くためである。

(4) 非晶質化とランプアニールによる極めて浅い p^+n 接合形成技術と本論文でのこれまでの研究結果を、超微細pチャネルMOSFET製作に応用した。そして、0.08 μ mという極めて浅いソース、ドレイン接合を持つゲート長0.18 μ mのpチャネルMOSFETが、パンチスルーを起こすことなく動作することを示した。また、このMOSFETの相互コンダクタンスの最大値として280 mS/mmという値が得られ、極めて浅い接合形成技術により実現した超微細pチャネルMOSFETが、高性能な特性を示すことを明らかにした。

参 考 文 献

- (1) M. Miyake, T. Kobayashi, S. Horiguchi, K. Iwadate, and K. Kurihara, Symp. VLSI Technol. Dig. Tech. Papers, p. 91, 1987
- (2) M. Miyake, S. Aoyama, S. Hirota, and T. Kobayashi, J. Electrochem. Soc., 135, 2872(1988)
- (3) M. Miyake, T. Kobayashi, and Y. Okazaki, to be published in IEEE Trans. on Electron Devices
- (4) M. Miyake, T. Kobayashi, K. Deguchi, M. Kimizuka, S. Horiguchi, and K. Kiuchi, IEEE Electron Device Lett., EDL-8, 266(1987)
- (5) 例えば S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed.," Chap. 8, (John Wiley & Sons, New York, 1981)
- (6) J. R. Brews, W. Fichtner, E. H. Nicollian, and S. M. Sze, IEEE Electron Device Lett., EDL-1, 2(1980)
- (7) C. S. Fuller and J. A. Ditzenberger, J. Appl. Phys., 27, 544(1956)
- (8) T. M. Liu and W. G. Oldham, IEEE Electron Device Lett., EDL-4, 59(1983)
- (9) A. E. Michel, R. H. Kastl, S. R. Mader, B. J. Masters, and J. A. Gardner, Appl. Phys. Lett., 44, 404(1984)
- (10) T. E. Seidel, R. Knoell, F. A. Stevie, G. Poli, and B. Schwartz, in "VLSI Science and Technology/1984," 84-7, edited by K. E. Bean and G. A. Rozgonyi (The Electrochemical Society Softbound Proceedings Series, Pennington, 1984), p. 201
- (11) B. Y. Tsaur and C. H. Anderson, Jr., J. Appl. Phys., 54, 6336(1983)
- (12) M. E. Lunnon, J. T. Chen, and J. E. Baker, J. Electrochem. Soc., 132, 2473(1985)
- (13) J. Narayan, O. W. Holland, R. E. Eby, J. J. Wortman, V. Ozguz, and G. A. Rozgonyi, Appl. Phys. Lett., 43, 957(1983)
- (14) J. B. Lasky, J. Appl. Phys., 54, 6009(1983)

- (15) V. H. Ozugus, J. J. Wortman, J. R. Hauser, L. Simpson,
M. A. Littlejohn, W.K. Chu, and G. A. Rozgonyi, Appl. Phys. Lett.,
45, 1225(1984)
- (16) N. Chan Tung, J. Electrochem. Soc., 132, 914(1985)
- (17) D. Eirug Davies, IEEE Electron Device Lett., EDL-6, 397(1985)
- (18) S. D. Brotherton, J. P. Gowers, N. D. Young, J. B. Clegg, and
J. R. Ayres, J. Appl. Phys., 60, 3567(1986)
- (19) H. Ryssel, K. Muller, K. Habberger, R. Henkelmann, and F. Jahnel,
Appl. Phys, 22, 35(1980)
- (20) K. Yamada, M. Kashiwagi, and K. Taniguchi, Jpn. J. Appl. Phys.,
22 Supplement 22-1, 157(1983)
- (21) D. K. Sadana, W. Maszara, J. J. Wortman, G. A. Rozgonyi, and
W. K. Chu, J. Electrochem. Soc., 131, 943(1984)
- (22) T. Kobayashi, S. Horiguchi, and K. Kiuchi, IEDM Tech. Dig.,
p. 414, 1984
- (23) S. Horiguchi, T. Kobayashi, M. Miyake, M. Oda, and K. Kiuchi,
IEDM Tech. Dig., p. 761, 1985
- (24) A. S. Grove, O. Leistiko, and C. T. Sah, J. Appl. Phys., 35,
2695(1964)
- (25) A. E. Schmitz, P. K. Vasudev, and J. Y. Chen, IEDM Tech. Dig.,
p. 423, 1984

第7章 総括

イオン注入によるSi中の不純物分布制御技術は、半導体集積回路を製作する上で要となる技術であり、その高精度化が、半導体集積回路の微細化、高性能化の鍵となる。本研究は、イオン注入によるSi中の不純物、主として硼素(B)の高精度制御技術の確立を目的として行ったものである。本研究では、面チャネリングを防止した制御性のよいイオン注入法、酸化による増速拡散現象、イオン注入損傷に基づく増速拡散現象を定量的に明らかにした結果を述べた。また、応用として、浅いp⁺n接合形成技術を確認し、それを用いて超微細MOSFETを実現した。

本研究で明らかにしたことを以下に列挙する。

(1) 面チャネリング

単結晶SiにBをイオン注入したときの面チャネリング現象について調べ、それまであまり考慮されていなかった面チャネリング現象が、イオン注入の均一性、再現性に大きな影響を与えることを明らかにした。主たる結果を以下に示す。

①軸チャネリングを防止する目的で通常行われているoff角度 $\Psi = 8^\circ$ のときは、回転角度 $\theta = 20 \sim 30^\circ$ とすることにより、(110)面チャネリングは防止でき、均一性、再現性のよいイオン注入が可能である。

② $\theta = 0^\circ$ のときは、面チャネリングにより、ウェーハ面内の均一性が悪くなる。そのときのウェーハ面内の濃度分布の違いから、(110)面の面チャネリングの入射角度依存性を明らかにし、面チャネリングが起きなくなる角度 ϕ_0 の注入エネルギー依存性を求めた。

③面チャネリングの臨界角 ϕ_0 を、連続体ポテンシャルモデルにより解析的に考察し、その注入エネルギー依存性を計算した。そして、実験から求めた ϕ_0 との比較を行い、その注入エネルギー依存性がよく一致することを示した。

(2) 低濃度イオン注入したBの酸化による増速拡散

低濃度イオン注入したBの、酸化性雰囲気での増速拡散(OED)および偏析について調べ、以下のことを明らかにした。

①増速因子 $E [= (D_{\text{eff}} - D_i) / D_i]$ および瞬間的な拡散係数の増速成分 $D \cdot$

は、酸化時間 t の増大とともに $t^{-0.1}$ の形で減少する。この酸化時間依存性は、OEDの大きさが酸化速度 v_{ox} に依存することに基づいて起きる。OEDの酸化速度依存性は、 $D \propto v_{ox}^{0.3}$ で表される。また、酸素と窒素の混合ガス雰囲気でのOEDも、この酸化速度依存性により定量的に説明できることを示した。

② Si/SiO₂ 界面でのBの偏析係数を温度の関数として求めた。これらの偏析係数および拡散係数を用いることにより、Siに低濃度イオン注入したBの乾燥酸素雰囲気での再分布は精度よく予測できる。

(3) 高濃度領域でのイオン注入したBの酸化による増速拡散

イオン注入したBの、高濃度領域でのOEDについて調べ、以下のことを明らかにした。

① 比較的低注入量の¹⁰Bをtracerとしたisoconcentration法により、Si中のB濃度およびP濃度のOEDへの影響を明らかにした。不純物濃度が真性キャリア濃度より大きい場合、すなわちextrinsic領域においては、OEDによる拡散係数の増分 ΔD はB濃度の増加とともに増加し、 $2 \sim 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度以上では一定になる。また、 ΔD はP濃度の増加とともに減少する。

② 上記①の結果は、OEDの原因である過剰な格子間Si原子が、アクセプタタイプの原子空孔と相互作用すると考えることにより説明できる。

③ 真性基板中でのイオン注入したBのOEDの注入量依存性を調べ、注入量が 10^{14} cm^{-2} を超えると、OEDは注入量の増加とともに減少し、 10^{15} cm^{-2} では消滅することを明らかにした。これは、注入量が増えると、転位ループ等の結晶欠陥が発生し、OEDの原因である過剰な格子間Si原子のsinkとして働くためであると考えられる。

(4) イオン注入したBの注入損傷に基づく増速拡散

イオン注入したBの注入損傷に基づく増速拡散(RE D)を定量的に調べ、以下のことを明らかにした。

① アニール初期のRE Dの拡散係数は、通常の拡散係数の 10^3 倍にも達する。

② RE Dの拡散係数 D は $D_0 \exp(-t/\tau)$ の形で表される。ここで、 D_0 は $t=0$ での拡散係数、 τ はRE Dの原因となる点欠陥のライフタイムである。

③ D_0 および τ の温度依存性を求め、温度の上昇とともに、 D_0 は増加し τ は減少することを見い出した。そして、 τ の減少の割合の方が D_0 の増加の割合よりも大きいいため、REDによる最終的な分布の拡がりは、高温の方が小さくなることを明らかにした。

④ REDの機構について考察した。 D_0 の活性化エネルギーが空孔B対の移動エネルギーに一致することを明らかにし、REDの原因となる点欠陥は原子空孔であることを示した。

(5) 浅い p^+n 接合の形成と超微細MOSFET製作への応用

微細CMOSLSI開発の鍵となっている微細pチャネルMOSFETを実現するために必要な、浅い p^+n 接合形成技術について検討した。その検討結果と、本論文でのこれまでの高精度化の研究結果を超微細MOSFET製作に応用した。検討結果を以下にまとめる。

① Siイオン注入により、Si基板表面を予め非晶質化することにより、Bイオン注入時のチャネリングを防止することができ、浅い接合を形成できる。本研究では、Siイオン注入による非晶質化、低エネルギーBF₂イオン注入、ランプアニールにより、接合深さ0.11 μ mの浅い接合を形成した。

② 非晶質化を用いて形成した接合は、Si注入エネルギーが低いときには、リーク電流が $1 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ (−5 V)、 n 値が1.0という良好なダイオード特性を示す。これに対して、注入エネルギーが高くなると、リーク電流の増大等ダイオード特性が劣化する。断面TEMにより結晶欠陥を評価した結果、アニール時に、もとの非晶質と結晶界面付近にできる結晶欠陥が接合深さより深い場合にダイオード特性が劣化し、そうでない場合には良好な特性を示すことを明らかにした。これは、結晶欠陥が空乏層中にあるときは、生成-再結合中心として働くためである。

③ 以上述べた極めて浅い p^+n 接合形成技術を、超微細pチャネルMOSFET製作に応用した。そして、0.08 μ mという極めて浅いソース、ドレイン接合を持つゲート長0.18 μ mのpチャネルMOSFETが、パンチスルーを起こすことなく正常に動作することを明らかにし、極めて浅い接合を用いることにより、非常に微細で高性能なMOSFETが得られることを示した。

以上述べてきたように、本研究では、イオン注入による S i 中の不純物分布制御、特に、B の分布制御の高精度化を達成し、半導体集積回路技術の発展に寄与した。

付 録

パルス C-V 法による半導体中の電氣的に活性な不純物濃度分布測定

本研究では、MOS ダイオードを用いたパルス C-V 法により、電氣的に活性な低濃度イオン注入不純物濃度分布を測定した。以下、パルス C-V 法による半導体中の電氣的に活性な不純物濃度分布測定について述べる。

半導体の空乏層容量は、よく知られているように半導体への印加電圧により変化するが、その変化の様子は電氣的に活性な不純物の濃度を反映する。従って、容量-印加電圧特性 (C-V 特性) から電氣的に活性な不純物濃度分布を評価できる。図 A. 1 は P 型 Si を用いた MOS ダイオードの C-V 特性を模式的に示したものである。以下、P 型 Si を用いた MOS ダイオードを例として説明するが、N 型 Si を用いた場合でも符号を変えるだけで全く同様に扱うことができる。

よく知られているように、P 型 Si を用いた MOS ダイオードでは、ゲート電極に正の電圧を印加していくと、空乏層が伸び容量が小さくなるが、ある値以上大きな電圧を印加すると、半導体表面に反転層が形成されて、それ以上空乏層が伸びなくなり容量は一定となる。これが、静的に (各点で平衡状態となるように) 電圧を印加した場合の特性であり、図 A. 1 中の “DC” と表記している曲線に相当する。従って、静的に電圧を印加していったのでは、反転層のために空乏層が深くまで伸びず、電氣的に活性な不純物濃度分布を深くまで求めることができない。一方、蓄積層形成の状態から、反転層が形成されるべき電圧を急に印加すると、最初は空乏層は平衡状態よりも深くまで伸び (deep depletion)、時間の経過とともに空乏層中でキャリアが発生するために、反転層が形成され始めるとともに空乏層は徐々に浅くなる。蓄積層形成の状態から deep depletion の状態に電圧を急に印加し、空乏層の深さが変化する前に容量を測定した後蓄積状態に戻し (従って、印加電圧はパルス状になる)、次の測定電圧を印加するということを繰り返すと、図に “PULSE” と示すような C-V 特性が得られる。このような反転層の影響のない測定を行うことにより、空乏層は印加電圧に応じ深くまで伸びるので、深くまで電氣的に活性な不純物濃度分布を測定することができる。これがパルス C-V 法である。

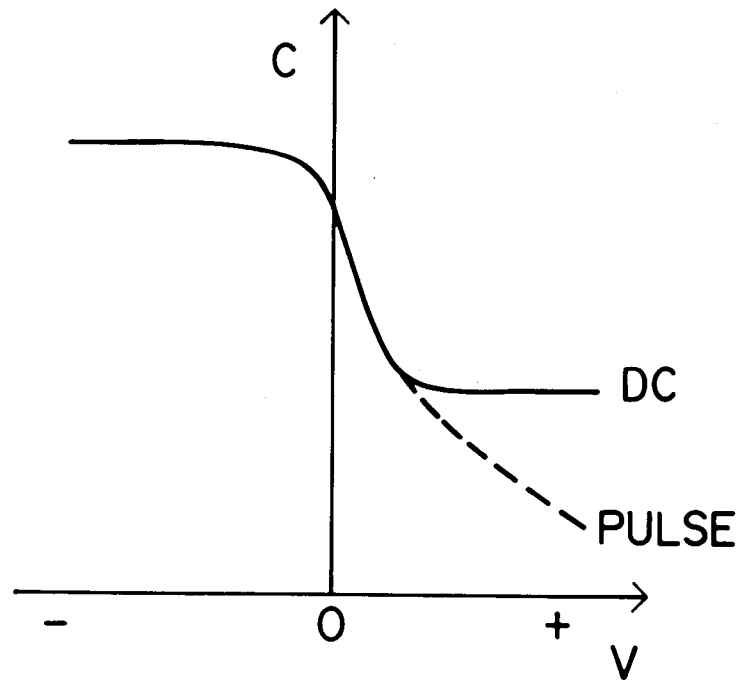


図 A. 1 MOS ダイオードの C - V 特性 (P 型 S i の場合)

(1) パルス C - V 特性から電氣的に活性な不純物濃度分布への変換

パルス C - V 特性から、深さ x での電氣的に活性な不純物濃度分布 $N_A(x)$ を求めるには、通常、空乏層近似に基づいた次式が用いられる⁽¹⁾。

$$N_A(x) = \frac{2}{q \epsilon_0 \epsilon_s S^2} \left[\frac{d(1/C^2)}{dV} \right]^{-1} \quad (A. 1)$$

$$x = W = S \epsilon_0 \epsilon_s (1/C - 1/C_{ox}) \quad (A. 2)$$

ここで、

N_A : 電氣的に活性な不純物濃度

W : 空乏層幅、すなわち、求めている電氣的に活性な不純物濃度の

S i / S i O₂ 界面からの深さ

C : MOS ダイオードの容量

V : MOS ダイオードへの印加電圧

C_{ox} : MOS ダイオードの酸化膜容量

S : MOS ダイオードの面積

ε₀ : 真空の誘電率 (= 8.854 × 10⁻¹⁴ F / cm)

ε_s : 半導体の比誘電率 (S i に対しては、11.8)

q : 電子の電荷

である。

このように、空乏層近似では、空乏層端での電氣的に活性な不純物濃度が (A. 1) 式で与えられる。しかし、空乏層幅が狭くなると多数キャリアの影響で空乏層近似が成立しなくなり (概略、デバイ長の2倍程度以下)、上記の式では正しい濃度分布が得られなくなる^{(1), (2)}。すなわち、(A. 1)、(A. 2) 式では、半導体の表面近傍の濃度分布が正しく得られない。Ziegler等はこの多数キャリアの影響を考慮して、表面まで正しい濃度分布が得られる次式を導いた⁽²⁾。

$$N_A(x) = \frac{2}{q \epsilon_0 \epsilon_s S^2} \left[\frac{d(1/C^2)}{dV} \right]^{-1} g_2(x/\lambda) \quad (A. 3)$$

$$g_1(x/\lambda) = \frac{kT}{q} \frac{C^2}{(1 - C/C_{ox})^2} \frac{d(1/C^2)}{dV} \quad (A. 4)$$

$$g_1(x/\lambda) = \frac{-2g(x/\lambda)}{1 - g(x/\lambda)} + \frac{1 - g(x/\lambda)}{x^2/\lambda^2} \quad (A. 5)$$

$$g_2(x/\lambda) = \frac{1}{1 - g(x/\lambda)} \left[1 - \frac{2x^2 g(x/\lambda)}{\lambda^2 \{1 - g(x/\lambda)\}^2} \right] \quad (A. 6)$$

ここで、 $g(x/\lambda)$ およびデバイ長 λ は次式で定義される。

$$x/\lambda = [g(x/\lambda) - 1 \ln \{g(x/\lambda)\} - 1]^{1/2} \quad (\text{A. 7})$$

$$(0 < g < 1)$$

$$\lambda = \left(\frac{2 k T \epsilon_0 \epsilon_s}{q^2 N_A} \right)^{1/2} \quad (\text{A. 8})$$

これらの式は、 x/λ が大きい場合、すなわち表面近傍ではない場合には、空乏層近似に基づいた (A. 1)、(A. 2) 式に帰着する。

以上の式を用い電氣的に活性な不純物濃度分布を求めるには次のようにした。

まず、パルス C-V 特性から (A. 4) 式により g_1 を求め、(A. 5)、(A. 6)、(A. 7) 式を用い x/λ 、 g_2 を求める。次に、(A. 3) 式より N_A を求め、(A. 8) 式により λ を求める。そして、 x/λ と λ の値から x を求め、深さ x での N_A を知ることができる。ただし、 g_1 から x/λ 、 g_2 を求める場合、(A. 5)、(A. 6)、(A. 7) 式から解析的に求めることは困難であるので、次に示す方法を用いた。

g_1 と x/λ 、 g_2 の関係を図 A. 2 に示す。このグラフを次のような式で近似した。

(a) $g_1 < 0.1$ のとき

$$g_2 = 1$$

$$x/\lambda = 1/\sqrt{g_1}$$

(b) $0.1 \leq g_1 < 0.2$ のとき

$$g_2 = -2.780 g_1^2 + 0.5831 g_1 + 0.9691$$

$$x/\lambda = 42.34 g_1^2 - 22.29 g_1 + 4.964$$

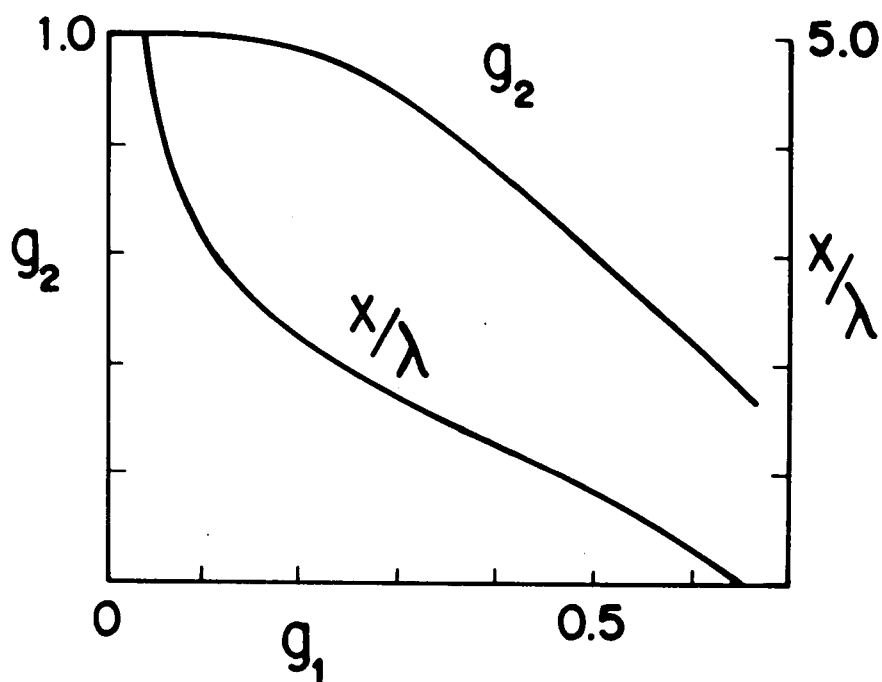


図 A. 2 Zieglerの補正式の各パラメータの関係

(c) $0.2 \leq g_1 < 0.3$ のとき

$$g_2 = -2.877 g_1^2 + 0.5787 g_1 + 0.9739$$

$$x/\lambda = 8.388 g_1^2 - 9.385 g_1 + 3.742$$

(d) $0.3 \leq g_1 < 0.4$ のとき

$$g_2 = -1.679 g_1^2 - 0.1555 g_1 + 1.086$$

$$x/\lambda = 1.747 g_1^2 - 5.411 g_1 + 3.148$$

(e) $0.4 \leq g_1 < 0.5$ のとき

$$g_2 = -0.6970 g_1^2 - 0.9404 g_1 + 1.243$$

$$x/\lambda = -1.186 g_1^2 - 3.069 g_1 + 2.681$$

(f) $0.5 \leq g_1 < 0.6$ のとき

$$g_2 = 0.1793 g_1^2 - 1.817 g_1 + 1.462$$

$$x/\lambda = -4.592 g_1^2 + 0.3653 g_1 + 1.815$$

(g) $0.6 \leq g_1 < 2/3$ のとき

$$g_2 = 0.7576 g_1^2 - 2.511 g_1 + 1.671$$

$$x/\lambda = -9.054 g_1^2 + 5.755 g_1 + 0.1878$$

本研究では、測定器類を計算機制御して自動測定を行い、上記の近似式を用いて電氣的に活性な不純物濃度分布の計算も同時に行う測定系を構成し、多量の測定を精度よく行った。

(2) C - t 特性

本研究で構成したパルス C - V 特性測定系では、測定電圧を印加して容量を測定するまでの時間は 100 msec 程度である。従って、deep depletion 状態で電圧印加直後の 100 msec 程度の間の容量変化が無視できる場合に正しい濃度分布が得られる。deep depletion 状態では、時間の経過とともに平衡状態（反転状態）に遷移していくので、容量 C は時間 t とともに変化する。この容量 - 時間特性（C - t 特性）の速さは半導体中の少数キャリアのライフタイムで決まる。つまり、C - t 特性から少数キャリアのライフタイムを評価できる⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。パルス C - V 法の立場で見ると、少数キャリアのライフタイムが小さいとパルス C - V 特性から電氣的に活性な不純物濃度分布が正しく得られないことになる。

図 A. 3 は、低濃度 B イオン注入した MOS ダイオードの C - t 特性の一例を示したものである。図に示すように、deep depletion 状態から平衡状態に完全に遷移するのに 3 ~ 4 分かかっており、電圧印加後の数秒での容量変化は無視できる。このように、本研究で用いた MOS ダイオードの C - t 特性は十分長く、パルス C - V 法を正しく適用できた。なお、図 A. 3 の C - t 特性から、少数キャリアのライフタイムを評価した結果、200 μ sec であった⁽⁵⁾。

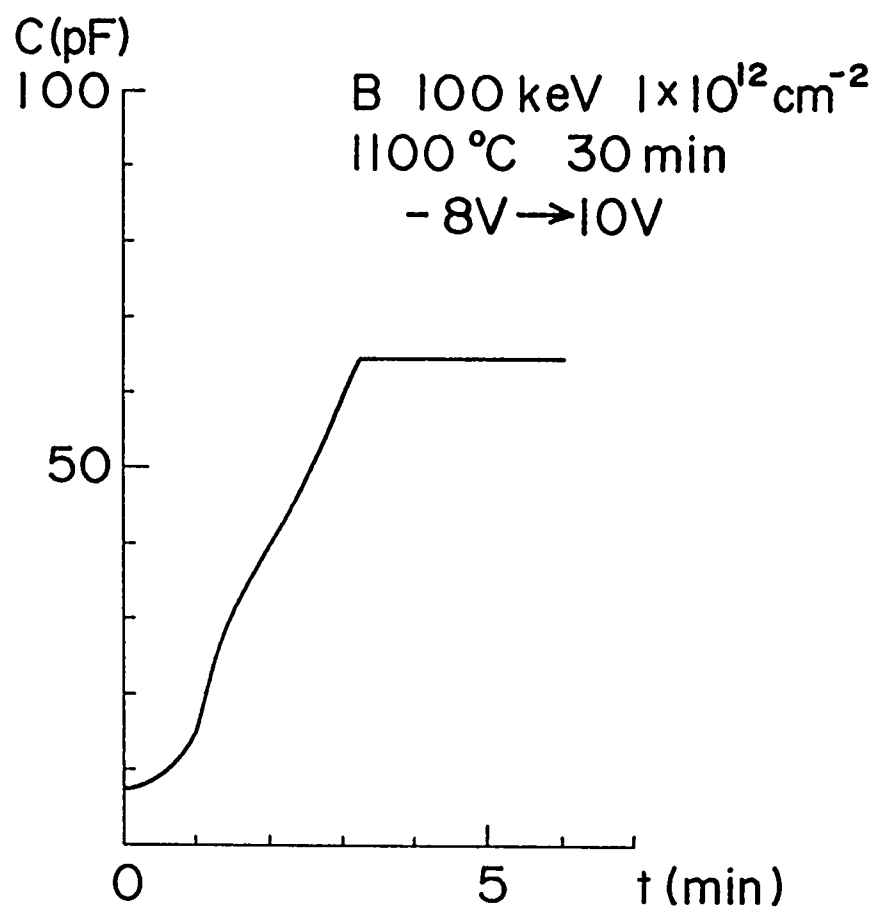


図 A. 3 低濃度 B イオン注入した MOS ダイオードの $C-t$ 特性

参 考 文 献

- (1) W. van Gelder and E. H. Nicollian, J. Electrochem. Soc., 118,
138(1971)
- (2) K. Ziegler, E. Klausmann, and S. Kar, Solid-State Electron., 18,
189(1975)
- (3) M. Zerbst, Z. angew. Phys., 22, 30(1966)
- (4) D. K. Schroder and H. C. Nathanson, Solid-State Electron., 13,
577(1970)
- (5) M. Miyake and H. Harada, Jpn. J. Appl. Phys., 20, L797(1981)

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、御指導と御助言ならびに御高配を賜った京都大学工学部川端昭教授に深甚なる感謝の意を表します。

また、貴重な御助言を頂いた京都大学工学部佐々木昭夫教授、松波弘之教授に深く感謝します。

本研究を進めるにあたり、御指導御鞭撻を頂いたNTT LSI研究所向井久和所長、元NTT厚木電気通信研究所近藤衛部長（現日本鋼管（株）システム技術研究所副所長）、NTT LSI研究所大和田允彦プロジェクトリーダー、荒井英輔部長、酒井徹志部長、木内一秀主幹研究員、泉勝俊主幹研究員に深く感謝します。

本研究を進めるにあたり終始御指導と御助言を頂き、また、本論文をまとめるにあたり終始勇気づけて頂いたNTT LSI研究所原田宙幸主幹研究員に深謝します。

また、NTT LSI研究所小林敏夫主幹研究員にはMOSFETの製作について御指導頂き、吉沢正浩主任研究員、青山真二研究主任には実験を進める上で協力を頂きました。ここに銘記して深く感謝します。

最後に、TEM観察において協力を頂いた広田昭一主任研究員をはじめとするNTT LSI研究所の皆様感謝します。

本研究に関する発表

論文

- (1) M. Miyake and H. Harada, "A New Analyzing Method for Non-Uniformly Doped MOS Capacitor C-t Characteristics in Lifetime Evaluation," Jpn. J. Appl. Phys., 20, L797(1981)
- (2) M. Miyake and H. Harada, "Diffusion and Segregation of Low-Dose Implanted Boron in Silicon under Dry O₂ Ambient," J. Electrochem. Soc., 129, 1097(1982)
- (3) M. Miyake, M. Yoshizawa, and H. Harada, "Incidence Angle Dependence of Planar Channeling in Boron Ion Implantation into Silicon," J. Electrochem. Soc., 130, 716(1983)
- (4) M. Miyake, "Oxidation-enhanced diffusion of ion-implanted boron in silicon in extrinsic conditions," J. Appl. Phys., 57, 1861(1985)
- (5) M. Miyake, "Oxidation-enhanced diffusion of ion-implanted boron in heavily phosphorus-doped silicon," J. Appl. Phys., 58, 711(1985)
- (6) M. Miyake, T. Kobayashi, K. Deguchi, M. Kimizuka, S. Horiguchi, and K. Kiuchi, "Subhalf-Micrometer P-Channel MOSFET's with 3.5 nm Gate Oxide Fabricated Using X-Ray Lithography," IEEE Electron Device Lett., EDL-8, 266(1987)
- (7) M. Miyake and S. Aoyama, "Transient enhanced diffusion of ion-implanted boron in Si during rapid thermal annealing," J. Appl. Phys., 63, 1754(1988)
- (8) M. Miyake, S. Aoyama, S. Hirota, and T. Kobayashi, "Electrical Properties of Preamorphized and Rapid Thermal Annealed Shallow P⁺n Junctions," J. Electrochem. Soc., 135, 2872(1988)
- (9) M. Miyake, T. Kobayashi, and Y. Okazaki, "Subquarter-Micrometer P-Channel and N-Channel MOSFETs with Extremely Shallow Source/Drain Junctions," to be published in IEEE Trans. on Electron Devices

国際会議

- (1) M. Miyake, T. Kobayashi, S. Horiguchi, K. Iwadate, and K. Kurihara, "Subquarter-Micrometer P-Channel MOSFET's with 80 nm S/D Junctions," Symp. VLSI Technol. Dig. Tech. Papers, p. 91, 1987
- (2) M. Miyake, S. Aoyama, and K. Kiuchi, "Transient Enhanced Diffusion of Ion Implanted B in Si during Rapid Thermal Annealing," Extended Abstracts of 172nd Meeting of the Electrochemical Society, p. 980, 1987

シンポジウム、研究会等

- (1) 三宅、原田, 「MOSC-V法によるイオン打込み不純物分布」, 第10回理研シンポジウム「イオン注入とサブミクロン加工」予稿集, p. 87, 1979
- (2) 三宅、原田, 「酸化性雰囲気でのイオン打込み硼素の拡散」, 第11回理研シンポジウム「イオン注入とサブミクロン加工」予稿集, p. 87, 1980

学会発表

- (1) 三宅、林、村瀬、斎藤、原田, 「イオン打込みしたほう素の再分布」, 第38回応用物理学会講演会予稿集, p. 280, 1977
- (2) 三宅、佐藤、原田, 「MOSC-V特性によるイオン打込み不純物プロファイル」, 第25回応用物理学関係連合講演会予稿集, p. 292, 1978
- (3) 三宅、原田, 「MOSC-V特性によるイオン打込み不純物プロファイル(Ⅱ)」, 第26回応用物理学関係連合講演会予稿集, p. 430, 1979
- (4) 三宅、原田, 「イオン打込みしたBの酸化性雰囲気での拡散」, 第40回応用物理学会講演会予稿集, p. 382, 1979
- (5) 三宅、原田, 「イオン打込みしたBの酸化性雰囲気での拡散(Ⅱ)」, 第27回応用物理学関係連合講演会予稿集, p. 471, 1980
- (6) 三宅、原田, 「イオン打込みの均一性に及ぼす面チャネリングの効果」, 第41回応用物理学会講演会予稿集, p. 468, 1980
- (7) 三宅、原田, 「Bイオン打込みしたSiのC-t法によるライフタイム測定」, 第28回応用物理学関係連合講演会予稿集, p. 559, 1981

- (8) 三宅、原田, 「Siにイオン打込みしたBの拡散」, 第29回応用物理学関係連合講演会予稿集, p. 622, 1982
- (9) 吉沢、三宅、原田, 「イオン打込みにおける面チャネリングの効果」, 第29回応用物理学関係連合講演会予稿集, p. 617, 1982
- (10) 三宅、原田, 「Siに低濃度イオン打込みしたPのドライO₂雰囲気での拡散」, 第43回応用物理学会講演会予稿集, p. 384, 1982
- (11) 三宅、原田, 「Siにイオン打込みしたBのドライO₂雰囲気における拡散係数の濃度依存性」, 第30回応用物理学関係連合講演会予稿集, p. 476, 1983
- (12) 三宅、木内, 「酸化によるBの増速拡散現象の基板P濃度依存性」, 第45回応用物理学会講演会予稿集, p. 467, 1984
- (13) 三宅、木内, 「酸化によるBの増速拡散現象の正孔濃度依存性」, 第32回応用物理学関係連合講演会予稿集, p. 493, 1985
- (14) 三宅、青山、木内, 「イオン注入ダメージに起因する増速拡散のランプアニール時間依存性」, 第33回応用物理学関係連合講演会予稿集, p. 521, 1986
- (15) 青山、三宅、木内, 「低エネルギーBF₂イオン注入及びランプアニールによる浅いp⁺n接合の形成」, 第33回応用物理学関係連合講演会予稿集, p. 521, 1986
- (16) 三宅、青山、木内, 「イオン注入ダメージに起因する増速拡散のアニール温度依存性」, 第47回応用物理学会講演会予稿集, p. 519, 1986
- (17) 三宅、青山、小林、木内, 「低エネルギーBF₂イオン注入による0.1μm p⁺n接合の形成」, 第34回応用物理学関係連合講演会予稿集, p. 487(No.2), 1987
- (18) 三宅、青山、広田、小林, 「プリアモルファス化及びランプアニールを用いた0.1μm p⁺n接合の形成」, 昭和62年電子情報通信学会半導体材料部門全国大会予稿集, p. 1-313, 1987
- (19) 三宅、小林、岡崎, 「極めて浅い接合を用いた超微細pおよびnチャネルMOSFET」, 第35回応用物理学関係連合講演会予稿集, p. 590(No.2), 1988